

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA  
ELETROLÍTICA COM CATODO POROSO  
PARA REMOÇÃO DE CHUMBO EM  
DESCARTES AQUOSOS**

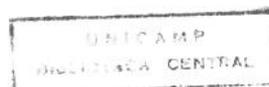
Autora: ROSIVÂNIA CRISTINA WIDNER

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI

32/95

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Rosivânia Cristina  
Widner E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 31/08/95.

  
ORIENTADOR



95 21351

|                 |                                     |
|-----------------|-------------------------------------|
| UNIDADE         | BC                                  |
| N.º CHAMADA:    | T/unicamp                           |
|                 | 01634d                              |
| V               | Ex.                                 |
| TOMBO BC/26177  |                                     |
| PROC. 433/95    |                                     |
| C               | <input type="checkbox"/>            |
| D               | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO R\$ 11,00 |                                     |
| DATA 01/12/95   |                                     |
| N.º CPD         |                                     |

CM-00081019-1

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA  
COM CATODO POROSO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO  
EM DESCARTES AQUOSOS**

Autora : ROSIVÂNIA CRISTINA WIDNER

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1995

S.P. - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

W634d Widner, Rosivânia Cristina  
Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo  
poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos /  
Rosivânia Cristina Widner. - Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Chumbo. 2. Células eletrolíticas. 3. \*Efluentes. 4.  
\*Carbono vítreo reticulado. I. Bertazzoli, Rodnei. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Dissertação de Mestrado**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA  
COM CATODO POROSO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO  
EM DESCARTES AQUOSOS**

Autora : ROSIVÂNIA CRISTINA WIDNER

Orientador: RODNEI BERTAZZOLI



---

Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI, Presidente  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)



---

Profa. Dra. ISOLDA COSTA  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN - CNEN)



---

Profa. Dra. ZEHBOUR PANOSSIAN  
INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT)

Campinas, 31 de agosto de 1995.

Aos meus pais,

Odimir e Maria de Lourdes

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Rodnei Bertazzoli, não apenas pela orientação mas principalmente pelo apoio dispensado;
- À Professora Dra. Maria de Fátima Brito Sousa, pela colaboração na fase experimental e também pela amizade;
- Ao Instituto de Geociências da UNICAMP, em particular ao Laboratório Geoquímico, pela utilização do Espectrômetro de Absorção Atômica;
- A Maria Aparecida Vendemiatto Penereiro, pela análise das amostras;
- A Cláudia Souto Cattani Aoki, pelo auxílio experimental;
- Ao Sr. Antonio Laerte Struziato, pela confecção e montagem da célula eletrolítica;
- A Eduardo Antonio Goulart, pelo auxílio computacional e incentivo;
- À FAPESP e à FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, pelo financiamento do projeto;
- À CAPES, pela bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

|  |       |
|--|-------|
| LISTA DE FIGURAS                                     | viii  |
| LISTA DE GRÁFICOS                                    | ix    |
| LISTA DE TABELAS                                     | xiv   |
| LISTA DE SÍMBOLOS                                    | xv    |
| RESUMO   | xvii  |
| "ABSTRACT"   | xviii |
| <br>   |       |
| 1. INTRODUÇÃO  | 01    |
| 1.1 A Toxicidade do Chumbo                           | 01    |
| 1.2 As Fontes de Contaminação e Descarte de Chumbo   | 04    |
| 1.3 Objetivos  | 07    |
| Referências Bibliográficas                           | 08    |
| <br>   |       |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA                             | 10    |
| 2.1 Introdução                                       | 10    |
| 2.2 O Carbono Vítreo                                 | 10    |
| 2.3 Remoção Eletrolítica de Metais, o Estado da Arte | 13    |
| Referências Bibliográficas                           | 18    |
| <br>   |       |
| 3. REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS                   | 21    |
| 3.1 Introdução                                       | 21    |
| 3.2 Os Conceitos Aplicados de Eletroquímica          | 21    |
| 3.2.1 A Voltametria Hidrodinâmica                    | 21    |
| 3.2.2 A Coulometria a Potencial Controlado           | 25    |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.3     | A Análise por Espectrometria de Absorção Atômica            | 27 |
| 3.3.1   | Definição e Histórico                                       | 27 |
| 3.3.2   | Princípios e Características                                | 28 |
|         | Referências Bibliográficas                                  | 32 |
| 4.      | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL                                   | 33 |
| 4.1     | Introdução  | 33 |
| 4.2     | Equipamentos  | 33 |
| 4.3     | Estudo da Reação de Redução do Chumbo(II)                   | 34 |
| 4.4     | Remoção do Chumbo(II)                                       | 35 |
| 4.4.1   | A Célula Eletrolítica                                       | 35 |
| 4.4.2   | Análise das Amostras  | 45 |
|         | Referências Bibliográficas                                  | 46 |
| 5.      | RESULTADOS E DISCUSSÃO                                      | 47 |
| 5.1     | Introdução  | 47 |
| 5.2     | O Estudo da Reação de Redução do Chumbo(II)                 | 47 |
| 5.3     | Análise da Eficiência na Remoção Eletrolítica do Chumbo(II) | 61 |
|         | Referências Bibliográficas                                  | 80 |
| 6.      | CONCLUSÕES  | 81 |
|         | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS                            | 83 |
|         | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                                  | 84 |
|         | BIBLIOGRAFIA ADICIONAL                                      | 89 |
| ANEXO A | Tabelas dos Resultados Obtidos na Análise das Amostras      | 90 |

**LISTA DE FIGURAS**

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| FIGURA 1  | Fotomicrografia de CVR nacional de 40 ppi (MEV - 20 x). | 12 |
| FIGURA 2  | Varredura triangular de potencial.                      | 22 |
| FIGURA 3  | Voltamograma obtido por voltametria hidrodinâmica.      | 22 |
| FIGURA 4  | Relação corrente/potencial na deposição metálica.       | 23 |
| FIGURA 5  | Representação de um equipamento de AAS.                 | 30 |
| FIGURA 6  | Célula convencional para três eletrodos.                | 34 |
| FIGURA 7  | Representação do conjunto da célula eletrolítica.       | 36 |
| FIGURA 8  | Detalhe da célula eletrolítica de remoção de chumbo.    | 37 |
| FIGURA 9  | Anodo de aço inoxidável (saída da célula).              | 38 |
| FIGURA 10 | Membrana catiônica.                                     | 39 |
| FIGURA 11 | Difusor de saída da célula.                             | 39 |
| FIGURA 12 | Junta de vedação.                                       | 40 |
| FIGURA 13 | Catodo de CVR.  | 40 |
| FIGURA 14 | Difusor de entrada da célula.                           | 41 |
| FIGURA 15 | Anodo de aço inoxidável (entrada da célula).            | 41 |
| FIGURA 16 | Montagem final com tubulação de entrada.                | 42 |
| FIGURA 17 | Montagem final com tubulação de saída.                  | 42 |
| FIGURA 18 | Vista frontal do conjunto da célula.                    | 43 |
| FIGURA 19 | Vista geral da célula em funcionamento.                 | 44 |

## LISTA DE GRÁFICOS

- GRÁFICO 1 Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de NaNO<sub>3</sub> e 0,5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,9 V vs ESC. Velocidade de varredura de 5 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico. 48
- GRÁFICO 2 Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 500 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de NaNO<sub>3</sub> e 0,5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,75 V vs ESC. Velocidade de varredura de 10 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico. 49
- GRÁFICO 3 Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 5.000 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de NaNO<sub>3</sub> e 0,5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,75 V vs ESC. Velocidade de varredura de 20 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico. 50
- GRÁFICO 4 Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de NaNO<sub>3</sub> e 0,5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,8 V vs ESC. Velocidade de varredura de 2 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico. 52
- GRÁFICO 5 ( $I_L$  vs  $f^{1/2}$ ) obtidos para o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de NaNO<sub>3</sub> e 0,5 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,9 V vs ESC. Velocidade de varredura de 5 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. 53

- GRÁFICO 6 ( $I_L$  vs  $f^{1/2}$ ) obtido para o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,8 V vs ESC. Velocidade de varredura de 2 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. 54
- GRÁFICO 7 ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao primeiro patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,4 a -0,55 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. 55
- GRÁFICO 8 ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao segundo patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,57 a -0,7 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. 56
- GRÁFICO 9 ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,58 a -0,7 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. 57
- GRÁFICO 10 ( $\log I_\infty$  vs E) encontrados para a região próxima ao primeiro patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,4 a -0,55 V vs ESC. 58

- GRÁFICO 11 ( $\log I_{\infty}$  vs E) encontrados para a região próxima ao segundo patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,57 a -0,7 V vs ESC. 59
- GRÁFICO 12 ( $\log I_{\infty}$  vs E) encontrados para a região próxima ao patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,58 a -0,7 V vs ESC. 60
- GRÁFICO 13 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 60 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 62
- GRÁFICO 14 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 120 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 63
- GRÁFICO 15 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 240 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 64
- GRÁFICO 16 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 20 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 65

- GRÁFICO 17 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 45 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 66
- GRÁFICO 18 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 60 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 67
- GRÁFICO 19 Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 80 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 68
- GRÁFICO 20  $\ln(C/C_0)$  vs tempo, obtida para a vazão de 60 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 69
- GRÁFICO 21  $\ln(C/C_0)$  vs tempo, obtida para a vazão de 120 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 70
- GRÁFICO 22  $\ln(C/C_0)$  vs tempo, obtida para a vazão de 240 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico. 71

- GRÁFICO 23  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 20 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 72
- GRÁFICO 24  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 45 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 73
- GRÁFICO 25  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 60 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 74
- GRÁFICO 26  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 80 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico. 75

## LISTA DE TABELAS

|          |   |    |
|----------|---|----|
| TABELA 1 | Parâmetros experimentais para a voltametria hidrodinâmica.  | 35 |
| TABELA 2 | Inclinações das retas ( $\text{min}^{-1}$ ) obtidas em $\ln(C/\text{Co})$ vs tempo.                                 | 76 |
| TABELA 3 | Valores obtidos para o coeficiente de transporte de massa ( $\text{cm min}^{-1}$ ) da célula eletrolítica.          | 77 |
| TABELA 4 | Determinação da carga elétrica (kC), consumida durante os experimentos de remoção do chumbo.                        | 78 |
| TABELA 5 | Valores obtidos para a eficiência da célula eletrolítica.(%).   | 78 |
| TABELA 6 | Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 60 L/h.  | 91 |
| TABELA 7 | Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 120 L/h. | 92 |
| TABELA 8 | Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 240 L/h. | 93 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $A_e$  área superficial específica do catodo poroso ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ).
- $C$  concentração ( $\text{mg/L}$ ).
- $c$  velocidade da luz ( $\text{m s}^{-1}$ ).
- $c^\infty$  concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).
- $D$  coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).
- $E$  potencial vs eletrodo de referência (V).
- $E_{\text{eq}}$  potencial de equilíbrio (V).
- $f$  frequência ( $\text{s}^{-1}$ ).
- $F$  constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ).
- $h$  constante de Planck ( $\text{J s}$ ).
- $i$  corrente (A).
- $I$  densidade de corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ ).
- $I_L$  densidade de corrente limite ( $\text{A cm}^{-2}$ ).
- $I_\infty$  densidade de corrente estacionária de redução ( $\text{A cm}^{-2}$ ).
- $I_0$  densidade de corrente de troca ( $\text{A cm}^{-2}$ ).
- $\vec{k}$  taxa constante do processo catódico ( $\text{cm s}^{-1}$ ).
- $k_m$  coeficiente de transporte de massa ( $\text{cm min}^{-1}$ ).
- $n$  número de elétrons envolvidos na reação (adimensional).
- $N$  número de moles da espécie em solução (moles).
- $q$  carga elétrica (C).

- $R$  constante dos gases ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).
- $T$  temperatura absoluta (K).
- $t$  tempo (s ou min).
- $V_e$  volume do catodo ( $\text{cm}^3$ ).
- $V_r$  volume total do cátólito ( $\text{cm}^3$ ).
- $\alpha$  coeficiente de transferência (adimensional).
- $\delta$  espessura da camada de difusão (cm).
- $\eta$  sobrepotencial,  $E - E_{\text{eq}}$ , (V).
- $\lambda$  comprimento de onda (nm).
- $\nu$  viscosidade cinemática ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).
- $\nu$  frequência (Hz).
- $\omega$  rotação do eletrodo (rpm).

## RESUMO

A conscientização de que os mananciais de água e do meio ambiente é fundamental tem gerado, principalmente nos últimos anos, uma preocupação crescente com a qualidade dos descartes industriais. A busca de soluções alternativas visando reduzir ao máximo as fontes poluidoras tem sido freqüente. Além disso, as normas e regulamentações sobre o assunto têm se tornado cada vez mais rigorosas. No caso dos metais pesados, como o chumbo, os limites estabelecidos pela legislação devem levar em consideração seu efeito cumulativo e sua toxicidade.

Este trabalho apresenta um método eletrolítico para tratamento de efluentes contendo chumbo, através do uso de uma célula com catodo tridimensional de carbono vítreo reticulado. Na otimização desta célula foram consideradas a vazão do eletrólito e a porosidade do catodo.

A célula eletrolítica utiliza potenciais tais que a eletrodeposição do chumbo no catodo poroso é controlada pela velocidade do transporte de massa. Com o objetivo de se determinar a faixa de potencial na qual ocorre este fenômeno, inicialmente foi estudada a reação de redução do chumbo(II), em eletrólito suporte de nitratos, sobre as superfícies de eletrodos rotatórios de platina e de carbono vítreo monolítico. Nesta fase foi utilizada a técnica de voltametria hidrodinâmica.

O potencial de  $-0,8$  V vs ESC foi selecionado da faixa determinada no estudo anterior e aplicado na célula eletrolítica através do método da coulometria a potencial controlado. As amostras recolhidas ao longo do tempo de recirculação foram analisadas por espectrometria de absorção atômica, fornecendo os valores de concentração correspondentes.

A célula demonstrou ser eficiente na remoção de chumbo, atingindo níveis finais de concentração da ordem de  $0,1$  mg/L. A melhor configuração foi obtida utilizando-se a vazão do eletrólito de  $240$  L/h e a porosidade do catodo de  $80$  ppi. Para este caso, a eficiência catódica do processo, calculada para um valor final de concentração de  $0,5$  mg/L, foi de  $16,6\%$ .

## "ABSTRACT"

The need of environment and ground water resources preservation has been brought about a great concern with the industrial wastewater. In order to reduce the pollutant sources efforts has been made searching new alternative solutions. A new set of more strict laws and regulations about this subject has been created in different countries. In the case of heavy metals the limits imposed by the legislation should take into account the cumulative effects and toxicity.

The main goal of the present work is to establish a electrolytic method for lead removal from wastewater, using a tridimensional reticulated vitreous carbon cathode. During the optimization of the experimental set up two main parameters have been considered: the electrolyte flow and the cathode porosity.

The electrolytic cell uses potential values in such way that lead reduction reaction is under mass transport control. These potentials have been determined using nitrates support electrolyte on platinum and vitreous carbon rotating disc electrodes. The technique selected for this study was hydrodynamic voltammetry.

The experiments has been carried out in the electrolytic cell using potential of  $-0,8$  V vs SCE through a chronocoulometric technique. The efficiency of the experimental set up has been followed by AAS analysis of samples taken during the experiments.

The cell showed to be efficient in lead removal, reducing the levels of that metal from 50 mg/L to 0,1 mg/L. The best configuration presents cathode 80 ppi and solution flow of 240 L/h. In this case the cathodic efficiency was 16,6%.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 A Toxicidade do Chumbo

O uso de artefatos de chumbo pelo homem data de, aproximadamente, 4.000 anos. Entretanto, originalmente, as minas de galena (PbS), principal minério de chumbo, eram utilizadas como fonte de obtenção de prata. As minas mais importantes localizavam-se na Ásia Menor <sup>[1]</sup>.

O emprego do chumbo alcançou proporções industriais apenas nos tempos romanos, datando da mesma época os primeiros relatos de envenenamento. Os romanos distribuíam a água em encanamentos de chumbo e os utensílios usados na fabricação do vinho também eram feitos deste metal. Sabe-se que o vinho romano, assim preparado, continha aproximadamente, entre 15 e 30 mg/L de Pb. Estima-se, devido a este fato, que um membro da aristocracia romana ingerisse entre 160 e 1.520 µg/dia de Pb. Durante a Idade Média, a contaminação de bebidas por chumbo também era comum. A produção de chumbo teve seu auge durante o Império Romano e declinou com a queda do mesmo. A partir da Revolução Industrial, a produção voltou a crescer, superando o pico anteriormente alcançado e, atualmente, o metal é utilizado em larga escala em diversos setores <sup>[2]</sup>. Conseqüentemente, ocorre a contaminação do meio ambiente através de efluentes industriais e também durante a utilização e descarte de produtos que contenham chumbo e seus compostos.

O envenenamento de seres vivos, inclusive o homem, pode ter origem nas fontes mais comuns, tais como alimentos, ar e água. Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele <sup>[3]</sup>. A principal rota de absorção de chumbo pelo organismo humano é a do trato gastrointestinal, através da ingestão de alimentos e água. Existem evidências de que crianças pequenas absorvam chumbo de forma mais eficiente que adultos. A absorção do chumbo inalado é mais difícil de ser quantificada, mas acredita-se que seja pequena, exceto para ambientes com altos teores. Após ser absorvido, o chumbo é distribuído entre o sangue e os tecidos, permanecendo nestes por quatro

a seis semanas. Posteriormente, o chumbo é acumulado nos ossos, onde seu tempo de residência pode ser maior que trinta anos [2].

São diversas as conseqüências decorrentes do envenenamento por chumbo nos seres humanos, entre as quais podemos citar as complicações hematológicas. Sabe-se, por exemplo, que a presença do chumbo no organismo causa um decréscimo na produção de hemoglobina e, devido a este fato, o indivíduo apresenta uma anemia profunda, similar à causada por deficiência de ferro. A recuperação ocorre afastando-se o paciente da fonte de contaminação e ministrando-lhe agentes complexantes como o EDTA e o dimercapto-propanol. Embora cada um destes agentes atue no organismo de forma diferente, ambos complexam o chumbo, eliminando-o nos excretas [1, 2].

O sistema nervoso central também é afetado e sintomas neurológicos, tais como irritabilidade, falta de coordenação, mudanças comportamentais e até mesmo retardamento mental são comuns, especialmente no caso de crianças [2].

O envenenamento por chumbo é responsável ainda por insuficiências renais graves, podendo ser letal [1]. Cólicas e outros efeitos gastrointestinais também são observados, assim como defeitos na reprodução, tais como teratogenia, esterilidade, aborto e morte neonatal [2, 4].

O saturnismo, doença causada pela intoxicação crônica por chumbo, é freqüentemente uma doença profissional, sendo que o número de operários expostos ao chumbo e seus compostos é maior, se comparado a outros metais tóxicos. O monitoramento de trabalhadores expostos diretamente ao chumbo, assim como de populações residentes em área de risco, normalmente é realizado através da análise da concentração do metal no sangue. Embora existam diversas técnicas analíticas para determinação de traços de metais, as interferências existentes para o caso de uma matriz tão complexa quanto o sangue representam um desafio a ser vencido pelo analista. Outra limitação é o volume disponível da amostra, especialmente no caso de crianças, quando não mais que 100  $\mu$ L de sangue podem ser requeridos. O método analítico mais utilizado é o da espectrometria de absorção atômica (AAS) com atomização em forno de grafite, por apresentar melhor exatidão e precisão. Além disso, a facilidade de automação torna-o ideal para programas de monitoramento de envenenamento por chumbo [2].

Embora as características cumulativas do chumbo e seus efeitos tóxicos no organismo sejam muito conhecidos, ainda não foi exatamente determinada a quantidade diária do metal que uma pessoa pode tolerar sem apresentar qualquer

modificação em seu estado de saúde. Devido à pouca informação a respeito da remoção do chumbo nos processos de tratamento de água convencionais, recomenda-se que os níveis do metal não devam exceder a 0,05 mg/L nos mananciais para abastecimento público. Este valor também é recomendado tanto pela *Environmental Protection Agency* (EPA) norte-americana, quanto pelo *United States Public Health Service* (USPHS). Contudo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) elevou o nível permitido para 0,1 mg/L, afirmando que, em muitos países, a água consumida ao longo de vários anos com este valor, não provocou nenhum efeito adverso na população [3]. Entretanto, é importante ressaltar que o chumbo é um metal cumulativo, tanto nos seres vivos quanto no meio ambiente e, estando o homem no topo da cadeia alimentar, seria o mais prejudicado.

Na legislação brasileira, segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986, as águas doces são divididas em cinco classes, de acordo com o uso preponderante que se pretenda dar às mesmas. As águas da Classe Especial são destinadas ao abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção, assim como à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas. Na Classe I, as águas se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado; à irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvam próximas ao solo, sendo, posteriormente, consumidas cruas; à proteção das comunidades aquáticas; às recreações de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

As águas da Classe II são destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, assim como às demais funções descritas para a Classe I. As águas da Classe III se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à dessedentação de animais. Na Classe IV, as águas são destinadas à navegação e à harmonia paisagística, isto é, aos usos menos exigentes.

Para cada uma das classes de corpo d'água foi fixado um padrão de qualidade a ser respeitado. Na Classe Especial não se permite qualquer tipo de lançamento de efluentes, mesmo tratados, sendo que tal proibição alcança, além das águas residuárias, lixo e outros resíduos sólidos, ou qualquer tipo de poluente. Os valores máximos dos padrões, para o caso do chumbo, nas Classes I, II e III são os seguintes:

- Classe I: 0,03 mg/L;
- Classe II: 0,03 mg/L;
- Classe III: 0,05 mg/L.

Além dos limites apresentados acima, referentes aos mananciais, também foram fixados padrões de efluentes líquidos a serem obedecidos pelas fontes poluidoras. Embora os limites estabelecidos, neste caso, sejam independentes do corpo d'água onde estejam sendo lançados os descartes, os mesmos não podem conferir ao corpo receptor características em desacordo com seu enquadramento. Para efluentes que contenham chumbo este limite é de 0,5 mg/L [6].

No Estado de São Paulo, segundo o Regulamento da Lei nº 997 de 31/05/1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468 de 08/09/1976, o limite estabelecido para descartes contendo chumbo também é de 0,5 mg/L [6]. A atual legislação paulista, respeitando a Resolução CONAMA nº 20, utiliza os mesmos padrões de qualidade para cada classe de corpo d'água. Deve-se lembrar, no entanto, que a Classe I da lei estadual corresponde à Classe Especial da legislação federal [6].

Com o objetivo de monitorar o meio ambiente, as amostras de água são, normalmente, analisadas com o uso da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), devido à sua especificidade, sensibilidade, precisão e exatidão. O método apresenta também praticidade e custo aceitáveis, sendo a atomização obtida através da aspiração da amostra em uma chama de ar-acetileno [7]. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) também utiliza este método de análise, conforme descrito na Norma L5.111 deste órgão [8].

## 1.2 As Fontes de Contaminação e Descarte de Chumbo

O chumbo e seus compostos são mundialmente utilizados em muitos setores industriais devido às suas propriedades físicas e químicas. Sendo um dos materiais mais resistentes à corrosão, suportando o contato com diversos produtos químicos, inclusive o ácido sulfúrico, é usado na fabricação de acumuladores elétricos. Embora diferentes tipos de eletrodos e eletrólitos possam ser utilizados para esta finalidade, o grupo de acumuladores ácido-chumbo tem uso mais generalizado, devido à alta capacidade de armazenar energia em relação a seu peso e volume, e também por ser construído a partir de materiais de custo relativamente menor.

Neste tipo de acumulador, as ligas e os compostos de chumbo são utilizados como eletrodo e a solução de ácido sulfúrico atua como eletrólito. As placas das baterias consistem de grades fundidas em liga de chumbo, compactadas com uma pasta de óxido de chumbo, constituída principalmente de monóxido de chumbo (PbO) [9]. Esta é a aplicação mais comum, tornando o setor industrial de produção de baterias o maior consumidor mundial de chumbo e seus compostos [10].

Na indústria de tintas, o chumbo é utilizado na forma de pigmentos anti-corrosivos, tais como o óxido vermelho de chumbo (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), também conhecido como zarcão, o plumbato de cálcio, e o chumbo metálico em pó. O óxido vermelho de chumbo é o pigmento mais usado, sendo obtido pelo aquecimento do óxido de chumbo (PbO), conhecido como litargírio que, na presença de ar e a temperatura controlada, é convertido em tetróxido de chumbo (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). O plumbato de cálcio é obtido pelo aquecimento da mistura de óxido de cálcio e óxido de chumbo. Estas tintas são utilizadas como proteção anti-corrosiva de superfícies metálicas, principalmente peças de aço. Existem ainda, tintas para aplicação sobre superfícies não metálicas a base de outros pigmentos, como o carbonato básico de chumbo e o cromato de chumbo [9].

As atividades de fabricação de baterias e de tintas, assim como a indústria extrativa de chumbo, são responsáveis por um grande número de intoxicações ocupacionais. No caso das tintas, também é comum a contaminação de pintores, principalmente por via oral ou inalatória, que ocorre através da aspiração de microgotículas na aplicação com uso de pistola pneumática, ou de poeira proveniente da preparação de superfícies com pintura antiga [11].

O chumbo também é utilizado como revestimento protetor em cabos elétricos, pois além de resistir à corrosão apresenta outras propriedades necessárias a este tipo de aplicação, como ductilidade e soldabilidade. As ligas de chumbo são usadas ainda como material de enchimento no processo de soldagem mole, permitindo que a junção de dois componentes metálicos seja realizada a baixas temperaturas (em torno de 300 °C), sem a fusão do metal-base [9]. A indústria bélica utiliza o chumbo no processo de eletrodeposição para a fabricação de munições [10].

Devido ao fato de apresentar altos índices de ductilidade e maleabilidade, o chumbo pode ser conformado com grande facilidade. Portanto, é um material adequado para fabricação de chapas e tubos, os quais, apenas com o uso de ferramentas manuais, podem assumir formas complexas. Pode ser usado também como uma liga chumbo-estanho, para revestimento de chapas de aço utilizadas, principalmente, na construção civil e em veículos auto-motores.

Outra aplicação possível é a produção de compostos orgânicos, advindos da química organometálica, tais como o chumbo-tetraetila e o chumbo-tetrametila [9]. Estes dois compostos foram muito utilizados, por exemplo, como aditivos anti-detonantes da gasolina, mas seu uso tem sido reduzido nos últimos anos. Esta medida tem a finalidade de diminuir a emissão de poluentes na atmosfera, causada pela descarga dos automóveis [2].

O chumbo e seus compostos podem, ainda, estar presentes em outros setores, mesmo que em menor escala. No Brasil, segundo o Plano de Benefícios da Previdência Social [12] em vigor, representam risco de envenenamento por chumbo, as seguintes atividades:

- extração de minérios, metalurgia e refinação do chumbo;
- fabricação de acumuladores, baterias (placas);
- fabricação e emprego de chumbo-tetraetila e tetrametila;
- fabricação e aplicação de tintas e vernizes a base de compostos de chumbo;
- fundição e laminação de chumbo e de bronze;
- fabricação de artefatos de chumbo, inclusive munições;
- vulcanização da borracha pelo litargírio ou outros compostos de chumbo;
- soldagem;
- indústria de impressão;
- fabricação de vidro, cristal e esmalte vitrificado;
- sucata, ferro velho;
- fabricação de pérolas artificiais;
- olaria;
- fabricação de fósforos.

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Esta pode ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos contaminados através da emissão de poluentes no meio ambiente. Ao se estabelecerem os limites permissíveis de chumbo na água deve-se considerar a quantidade média do metal proveniente das outras fontes [6]. A busca de soluções alternativas visando a redução da concentração de metais pesados, como o chumbo, nos descartes aquosos, tem se tornado uma preocupação mundial nos

últimos anos, como forma de se preservar a qualidade dos mananciais de água para o futuro.

A precipitação é o processo de tratamento tradicionalmente utilizado para remoção de chumbo de águas residuárias industriais, no qual o metal é precipitado como carbonato  $[PbCO_3]$  ou como hidróxido  $[Pb(OH)_2]$ . A forma mais eficiente é a de adição de carbonato de sódio ao afluente <sup>[13]</sup>. Este tipo de tratamento, no entanto, apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, o fato de gerar grandes quantidades de resíduos sólidos.

Contrariamente, o produto final dos tratamentos eletroquímicos se resume em uma camada de metal depositada sobre o eletrodo, sem gerar outros resíduos químicos. Entretanto, sua aplicação normalmente se restringe aos casos onde a concentração metálica seja alta. Isto se deve ao fato de o processo apresentar valores muito baixos para a corrente limite de deposição catódica quando a solução é muito diluída e pouco condutiva, características apresentadas por grande parte dos efluentes industriais. O problema da condutividade pode ser solucionado com a adição de eletrólitos inertes e, quanto à questão da baixa concentração de metal, podem-se utilizar eletrodos com uma área de reação maior. Neste caso, é indicado o uso de catodos porosos tridimensionais confeccionados a partir de diversos materiais <sup>[14, 15]</sup>.

### 1.3 Objetivos

Considerando-se que os processos convencionais de remoção de chumbo em efluentes apresentam como desvantagens a geração de lodo e as limitações na concentração final do metal em solução, este trabalho propõe uma técnica que pode ser utilizada como etapa única ou coadjuvante dos métodos tradicionais.

A meta, portanto, é o desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso tridimensional para a remoção de chumbo em descartes aquosos pouco concentrados, de forma que o teor deste metal, ao final do processo, seja menor que o limite máximo permitido pela legislação. O funcionamento da célula deve ser otimizado, considerando-se as variáveis de vazão do eletrólito e porosidade do catodo.

## Referências Bibliográficas

- [1] WALDRON, H. A. (Ed.). *Metals in the environment*. London: Academic Press, 1980. 333 p. Cap. 6: Lead. p. 155 - 197.
- [2] BOECKX, R. L. Lead poisoning in children. *Analytical Chemistry*. V. 58, nº 2, p. 274 A - 286 A, feb. 1986.
- [3] BATALHA, Ben-Hur L.; PARLATORE, A. C. *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. São Paulo: CETESB, 1977. 198 p.
- [4] RUDD, T. Scope of the problem. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 1. p. 1- 29.
- [5] SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 1990. 164 p.
- [6] BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.
- [7] STERRITT, R. M. Determination of heavy metals in wastewater matrices. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 4. p. 105 - 124.
- [8] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Água - Determinação de chumbo - Método da espectrofotometria de absorção atômica*; ( Norma L5.111), São Paulo, 1989.
- [9] BRESCIANI FILHO, E. *Emprego do chumbo e zinco e suas ligas*. São Paulo: ABM, 1974. 52 p.
- [10] STEPHENSON, T. Sources of heavy metals in wastewater. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 2. p. 31 - 63.

- [11] PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R. Contaminação de pintores profissionais por metais pesados provenientes de tintas e vernizes. *Química Nova*. São Paulo: SBQ, V. 17, nº 4, p. 277 - 280, jul./ago. 1994.
- [12] BRASIL. Ministério da Previdência Social. Acessoria de Comunicação Social. *Plano de Benefícios da Previdência Social: Lei nº 8.213, de 24/07/1991, e Decreto nº 611, de 21/07/92, atualizados até 30/09/1993*. 2 ed. Brasília: 1993. Anexo II. p. 119 - 120.
- [13] ECKENFELDER JUNIOR, W. W. *Industrial water pollution control*. Singapore: MacGraw-Hill, 1989. 400 p.
- [14] KALVODA, R. Analysis and removal of pollutants. In: KALVODA, R.; PARSONS, R. (Ed.) *Electrochemistry in research and development*. New York: Plenum Press, 1985. Section II: Electrochemistry and the environment. p. 103 - 120.
- [15] BERTAZZOLI, R. Efluentes industriais: Novo desafio para a eletroquímica. *Tratamento de Superfície*. São Paulo: ABTS, nº 53, p. 25-27, mar./abr. 1992.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 Introdução

Conforme descrito anteriormente, o objetivo deste trabalho é a remoção eletrolítica de chumbo em descartes aquosos utilizando-se um catodo tridimensional, sendo que o material escolhido foi o carbono vítreo reticulado. Este capítulo apresenta, primeiramente, informações obtidas na literatura, a respeito do carbono vítreo em duas formas conhecidas do material, a monolítica e a reticulada, descrevendo suas características e aplicações.

Outro assunto pesquisado foi a utilização de processos eletroquímicos para remoção de metais em solução, com o uso de eletrodos porosos de diversos materiais. Observou-se que os dados publicados são, na maior parte, referentes a estudos de parâmetros operacionais de diferentes células. Além disso, os trabalhos científicos realizados nesta área são, normalmente, relativos a sistemas eletroquimicamente bem comportados e previamente conhecidos, não sendo utilizados descartes reais.

#### 2.2 O Carbono Vítreo

O carbono vítreo é um material obtido pela pirólise, a alta temperatura, de determinadas resinas poliméricas, sob atmosfera controlada. Foi desenvolvido, a princípio, como um material conhecido por monolítico, sendo que atualmente também é produzido na forma reticulada.

Em 1967, COWLARD E LEWIS [1] descreveram o carbono vítreo como um novo material, que apresentava as seguintes propriedades físicas e químicas :

- alta resistência mecânica;
- elevada dureza;
- alta condutividade elétrica;

- baixa permeabilidade a gases;
- baixa porosidade;
- alta resistência à corrosão.

Além das características citadas, destacava-se o fato de ser inerte a grande parte dos produtos químicos. Devido a estas propriedades representava, na época, uma nova alternativa de material na fabricação de recipientes e utensílios para uso em laboratório, assim como para utilização em diversos processos industriais [1].

Demonstrou-se, posteriormente, que o carbono vítreo era um excelente material de eletrodo, tornando-o muito utilizado em diversos estudos eletroquímicos, inclusive para fins analíticos [2].

Em 1980, WANG [2] descreveu um novo tipo de material, que combinava as propriedades do carbono vítreo monolítico com vantagens hidrodinâmicas e estruturais. Este material, chamado Carbono Vítreo Reticulado ou simplesmente CVR, foi desenvolvido, aparentemente, em 1976 pela *Chemotronics International*, passando a ser produzido, mais tarde, pela *Fluorcarbon Corporation*. A finalidade do CVR foi, a princípio, para controle térmico e acústico, assim como para utilização em processos de filtração e outras aplicações não eletroquímicas.

Quanto às características do CVR, pode-se dizer que, mesmo sendo um material poroso, tem uma estrutura rígida e, ainda, apresenta elevada área superficial e baixa resistência à passagem de fluidos. Além disso, pode ser obtido em diferentes formatos, facilitando a sua utilização em diversas aplicações. O material é disponível em várias porosidades, na faixa de 10 a 100 poros por polegada (ppi). Possui cerca de 97% de volume de vazios e caracteriza-se por ser, assim como o carbono vítreo monolítico, eletricamente condutivo e quimicamente inerte à maior parte dos produtos [3].

Devido à sua estrutura especial, a todas as propriedades físicas e químicas citadas anteriormente e também às suas características eletroquímicas, o CVR demonstrou ser um material adequado para diferentes usos na área de eletroquímica, tais como, síntese eletroorgânica, detecção de espécies eletroativas, remoção de metais em efluentes e outros processos eletrolíticos industriais [2].

Especificamente no desenvolvimento de técnicas eletroquímicas para tratamento de efluentes, o carbono vítreo reticulado é um material promissor. Isto se deve ao fato de o CVR apresentar alguns pontos positivos, entre os quais podemos

citar que, mesmo após a deposição de uma camada de metal, o material ainda continua com um alto volume de vazios, mantendo o fluxo da solução. Além disso, sua estrutura rígida resulta em uma excelente condutividade elétrica, favorecendo o processo de deposição, o que não ocorre, por exemplo, com eletrodos preparados com material particulado, devido à descontinuidade. Outro fator importante seria o econômico, pois o CVR tem um custo relativamente baixo se comparado a outros materiais, principalmente se considerarmos a relação custo/benefício [2].

No Brasil, a utilização deste tipo de material é dificultada devido ao tempo necessário para a sua importação. Em função disto, tornou-se importante iniciar um estudo da viabilidade de obtenção do carbono vítreo reticulado nacional, tendo como objetivo uma futura produção industrial do material no Brasil. Este trabalho está sendo realizado, atualmente, pela Divisão de Materiais do Centro de Tecnologia Aeronáutica (CTA). As esponjas são produzidas por um tratamento térmico de carbonização, a 1.000 °C, de uma espuma de poliuretano (PU), impregnada com resina fenólica ou furfurílica, sendo, posteriormente, testadas no Departamento de Engenharia de Materiais da FEM/UNICAMP, tanto para remoção eletroquímica de metais, quanto em estudos de funcionalização de superfície. A FIG. 1 apresenta uma fotomicrografia, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com ampliação de 20 vezes, de um CVR nacional de 40 ppi, produzido a partir de espuma de poliuretano embebida com resina furfurílica, o qual apresenta o mesmo tipo de estrutura do CVR importado. O tamanho do alvéolo, indicado na figura entre as linhas pontilhadas, é de 1.147  $\mu\text{m}$  [4].

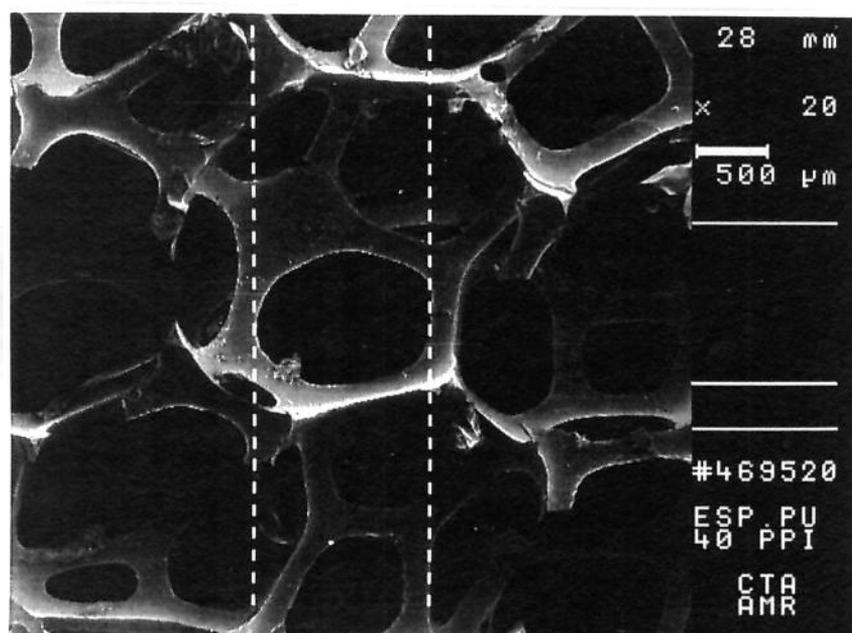


FIGURA 1: Fotomicrografia de CVR nacional de 40 ppi (MEV - 20 x).

### 2.3 Remoção Eletrolítica de Metais, o Estado da Arte

Entre as diversas aplicações da eletroquímica, podemos destacar a recuperação e remoção de metais em descartes aquosos industriais, através do uso de processos de eletrodeposição. A solução mais estudada e com utilização prática mais comum é a de cobre em meio sulfúrico, sendo usada como modelo para discussões de outros processos de mesma natureza [5]. Os trabalhos científicos realizados nessa área têm por objetivo estudar as características de diferentes células, de modo a solucionar os problemas encontrados para esse tipo de tratamento de efluentes.

As células podem ser tridimensionais utilizando, geralmente, catodos porosos na forma de peneiras, esponjas ou tecidos, feitos a partir de materiais metálicos, tais como o níquel e o cobre, e não-metálicos, como o carbono. Devido à porosidade, estes eletrodos apresentam maior área disponível para as reações eletroquímicas, se comparados aos eletrodos planos de mesma área projetada e, conseqüentemente, a corrente limite também será aumentada, melhorando a eficiência do processo. As peneiras de níquel ou cobre, que podem ser produzidas por eletroformação, são sobrepostas e o conjunto apresenta grande área superficial. As esponjas metálicas são obtidas através de técnicas especiais de solidificação ou deposição química de níquel ou cobre sobre polietileno expandido. A utilização de eletrodos de carbono apresenta duas vantagens básicas. Primeiramente, o sobrepotencial de evolução de hidrogênio sobre o carbono é muito mais catódico que o sobrepotencial de redução de qualquer metal sobre este e, ainda, a adsorção de complexos sobre a superfície do carbono é menor que sobre outros materiais. Os eletrodos podem ser construídos a partir de carbono particulado e tecido de polipropileno, formando-se leitos empacotados. Os tecidos de fibra de carbono são utilizados em estruturas leves, podendo ser sobrepostos e emoldurados por um material resistente. A outra forma existente deste material é a esponja ou reticulado de carbono vítreo, que além das propriedades comentadas anteriormente, apresenta a vantagem da resistência mecânica e fácil manuseio durante a manutenção da célula [6].

Os modos de operação destas células podem ser de dois tipos: "flow-by" e "flow-through". No primeiro, o fluxo de solução é paralelo ao catodo, escoando longitudinalmente sobre o mesmo, enquanto que, no segundo, este fluxo é perpendicular ao catodo, passando transversalmente por este. Alguns trabalhos, encontrados na literatura, utilizando diferentes configurações de células para

remoção eletrolítica de metais, são descritos a seguir em ordem cronológica, a partir de 1977 e atualizados até 1994.

Em 1977, ALKIRE e NG [7] publicaram um estudo feito para um reator eletroquímico, no qual o eletrólito flui na direção axial e a corrente na direção radial. Os testes foram realizados com uma solução de sulfato de cobre acidificada, sendo que a deposição foi feita no modo "flow-by" sobre um conjunto de peneiras de cobre. Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que a principal vantagem desta configuração perpendicular, entre a corrente e o fluxo de solução, é permitir um maior tempo de residência e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme de potencial. Este tipo de sistema seria indicado para o caso de soluções muito diluídas e pouco condutivas, para manter a seletividade na remoção do metal.

TENTORIO e CASOLO-GUINELLI [8] publicaram, em 1978, um estudo sobre as características do transporte de massa de um eletrodo tridimensional reticulado, utilizado em duas células com diferentes configurações, sendo uma com corrente paralela ao fluxo de solução e a outra com corrente perpendicular a este fluxo. O eletrodo foi obtido pela metalização de espumas de poliuretano com cobre e a solução testada era de cobre em meio sulfúrico. De acordo com os autores, a célula com configuração perpendicular e eletrodo tridimensional pode ser utilizada para tratamento de efluentes, através de um sistema contínuo de recirculação.

SIODA e PIOTROWSKA [9], em um artigo de 1980, descrevem uma célula de remoção de cobre(II) em sulfato, onde o fluxo de eletrólito atravessa a secção transversal de um eletrodo poroso de carbono particulado, sob pressão da gravidade. Este eletrodo é colocado na posição vertical, dividindo dois compartimentos de solução. A célula demonstrou uma eficiência de 90%, para remoção dos íons de cobre, em uma única passagem da solução através do catodo.

Em 1983, WANG e DEWALD [10], publicaram os resultados obtidos em uma célula com catodo cilíndrico de carbono vítreo reticulado, para remoção de metais pesados como Cu(II), Ag(I) e Pb(II). As soluções continham uma concentração inicial de, aproximadamente,  $10^{-6}$  M de íons do metal em estudo, e os experimentos foram conduzidos sob condições controladas de potencial no modo "flow-through". Os autores concluíram que, devido à eficiência do processo e, também, por qualidades como durabilidade, economia e simplicidade de manuseio, o carbono vítreo reticulado representava uma nova alternativa de material para fins de tratamento de efluentes.

Também em 1983, OREN e SOFFER [11] descreveram em um artigo a eficiência da utilização de eletrodos de tecido de fibra de carbono na remoção de íons de mercúrio em soluções eletrolíticas diluídas. Os autores recomendaram o uso deste tipo de eletrodo em reatores eletroquímicos pois, comparado aos de outros materiais, apresentou, entre outras propriedades, melhor transporte de massa.

SIMONSSON [12], em um artigo de 1984, apresentou uma célula, composta de uma série de eletrodos, feitos com leito empacotado de carbono particulado, para remoção de cobre em efluentes industriais. A célula operava de acordo com o princípio do filtro de pressão no modo "flow-by", sendo também indicada para remoção de outros metais pesados, tais como o zinco e prata.

Uma publicação de MATLOSZ e NEWMAN [13], de 1986, descreve a utilização de um eletrodo de carbono vítreo reticulado para remover, eficientemente, mercúrio de soluções marinhas contaminadas, em uma única passagem do eletrólito através do catodo.

Um artigo de MARRACINO et al. [14] de 1987, continha informações a respeito do uso, como eletrodo, de um conjunto de discos feitos de peneira ou esponja de níquel, instalados em uma célula, a qual operava no modo "flow-through". Embora estes eletrodos, devido à sua alta área superficial, pudessem ser indicados para a remoção de metais em soluções pouco concentradas, apresentavam a desvantagem de reter bolhas de ar em seu interior, especialmente no caso da peneira.

LANGLOIS e COEURET [15] publicaram, em 1989, um artigo sobre a caracterização de esponjas de níquel através de diferentes métodos. O material demonstrou ser de interesse para aplicação em processos eletrolíticos industriais, devido à sua alta porosidade, baixa resistividade elétrica e elevada área superficial específica. Em outra publicação [16] dos mesmos autores, também de 1989, estes eletrodos de esponja de níquel foram testados em uma célula para redução de ferricianeto. Os estudos foram realizados através do uso de um sistema contínuo de recirculação, sendo que os resultados obtidos, principalmente quanto às características do transporte de massa, foram satisfatórios.

Uma publicação de PLETCHER et al. [17], de 1991, apresentava um estudo das características de transporte de massa para células que operavam no modo "flow-by" e utilizavam eletrodos de carbono vítreo reticulado. O ânodo e o cátodo circulavam separadamente, sendo seus compartimentos, no interior da célula, separados por uma membrana catiônica. Os experimentos foram realizados para

uma solução de cobre(II) em sulfato. Em outro artigo [18], também de 1991, os mesmos autores publicaram os resultados obtidos, com a mesma configuração de célula, para remoção de cobre em soluções diluídas. O processo demonstrou ser eficiente, sendo a concentração final dos íons em solução menor que 0,1 mg/L. Além disso, apresentou vantagens em relação a outros tipos de célula, entre as quais podemos citar que o tempo gasto na remoção foi menor, assim como o consumo de energia.

Um artigo de ABDA et al. [19], também em 1991, apresentou uma célula com catodo de tecido de fibra de carbono para remover cromo hexavalente de soluções aquosas contaminadas. O sistema operava no modo "flow-by" e os compartimentos de ânodo e cátodo da célula também eram separados por uma membrana catiônica. O estudo mostrou que o processo pode ser utilizado para diminuir, em muitas ordens de grandeza, a concentração de cromo(VI) em solução.

Uma publicação de CARTA et al. [20], ainda em 1991, trazia um estudo sobre o transporte de massa no uso de um eletrodo de tecido de fibra de carbono em uma célula funcionando no modo "flow-by". Os experimentos foram feitos com soluções de ferricianeto e cobre(II), e os resultados mostraram que o sistema é eficiente para recuperação de metais pesados de soluções, muitas vezes pouco concentradas, desde que apresentem alta condutividade.

PLETCHER et al. [21], em um artigo de 1993, descreveram um reator eletrolítico com eletrodo composto de oito segmentos de carbono vítreo reticulado, sendo estes controlados independentemente. O sistema foi utilizado para remoção de cobre através de uma única passagem da solução pelo catodo, reduzindo a concentração do metal de 10 mg/L para 1 mg/L. O estudo mostra que, pela simplicidade do método e facilidade de uma montagem em paralelo de vários catodos, é possível a aplicação para grandes volumes de efluente, ou seja, passando da escala de laboratório para a escala industrial. A equipe concluiu ainda, que o uso de eletrodos de carbono vítreo reticulado seria indicado para tratamento de descartes diluídos, ou seja, para o polimento final do efluente antes do descarte.

ZHOU e CHIN [22] publicaram, em 1994, um artigo sobre o uso, como catodo, de um barril rotatório com partículas metálicas e, como anodo, de um leito empacotado de carvão ativado. O sistema foi utilizado para recuperar metais, tais como prata, cromo e cádmio, além de destruir cianetos em efluentes contaminados

por este ânion. Segundo os autores, através deste tratamento a concentração de cianeto foi reduzida de 520 mg/L para menos de 10 mg/L e a concentração de metal, que no início do processo estava na faixa de 225 a 486 mg/L, tornou-se menor que 1 mg/L.

Um artigo de BOCKRIS et al. [23], em 1994, revisava as várias formas de tratamento eletroquímico para diferentes tipos de descartes. Para o caso de efluentes aquosos, os autores sugerem o uso de eletrodos de leito empacotado ou carbono vítreo reticulado. Concluem, ainda, que embora as células de remoção tenham sido, em grande parte, testadas em laboratório com soluções de cobre, o método pode ser utilizado com outros metais, como chumbo, cromo, níquel e cádmio.

Conforme pode ser observado, a maioria dos testes realizados utilizam soluções aquosas de sulfato de cobre acidificadas (ácido sulfúrico). Devido ao fato de estas soluções apresentarem um comportamento eletroquímico muito conhecido, são importantes na análise de características de diferentes eletrodos e configurações de células, assim como no caso da redução de ferricianeto. Entretanto, existem também experimentos com outros metais pesados, mostrando a busca de técnicas alternativas para tratamento de efluentes, com o objetivo de preservação do meio ambiente.

Entre os materiais de eletrodo, é mais comum o uso de várias formas de carbono, em relação às formas metálicas. Esta preferência se deve às vantagens apresentadas pelos eletrodos de carbono, anteriormente comentadas. Embora representados também, como tecido de fibra de carbono e, em leitos empacotados de carbono particulado, a forma mais utilizada de catodos deste material é o Carbono Vítreo Reticulado (CVR). Os resultados obtidos com o uso do CVR em células eletrolíticas têm mostrado a viabilidade de sua aplicação para tratamento de efluentes, evoluindo da escala de laboratório para a industrial.

## Referências Bibliográficas

- [1] COWLARD, F. C.; LEWIS, J. C. Vitreous Carbon - A new form of carbon. *Journal of Materials Science*. V. 2, p. 507 - 512. 1967.
- [2] WANG, J. Reticulated Vitreous Carbon - A new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*. V. 26, nº 12, p. 1721 - 1726. 1981.
- [3] RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material. Bulletin. Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.
- [4] FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C.; WIDNER, R. C.; BERTAZZOLI, R.; et al. Utilização do carbono vítreo nacional para remoção de metais em descartes aquosos na indústria metal-mecânica. Contribuição técnica a ser apresentada no 50<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM. São Pedro (SP): 01 a 04 de agosto de 1995.
- [5] ANSELM, T. K. The electrochemical treatment of aqueous effluent streams. In: BOCKRIS, J. O'M. (Ed.). *Electrochemistry of cleaner environments*. New York: Plenum Press, 1972. Cap. 4. p. 98- 130.
- [6] BERTAZZOLI, R. Efluentes industriais: Novo desafio para a eletroquímica. *Tratamento de Superfície*. São Paulo: ABTS, nº 53, p. 25-27, mar./abr. 1992.
- [7] ALKIRE, P.; NG, P. K. Studies on flow-by electrodes having perpendicular directions of current and electrolyte flow. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 124, nº 8, p. 1220 - 1227, Aug./1977.
- [8] TENTORIO, A.; CASOLO-GUINELLI, U. Characterization of reticulated, three-dimensional electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 8, p. 195 - 205, 1978.
- [9] SIODA, R. E.; PIOTROWSKA, H. Flow-through electrode for the retention of copper. *Electrochimica Acta*, V. 25, p. 331 - 334, 1980.
- [10] WANG, J.; DEWALD, H. D. Deposition of metals at a flow-through reticulated vitreous carbon electrode coupled with on-line monitoring of the effluent. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 130, nº 9, p. 1814 - 1818, Sep./1983.

- [11] OREN, Y.; SOFFER, A. Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals. *Electrochimica Acta*, V. 28, n° 11, p. 1649 - 1654, Nov./1983.
- [12] SIMONSSON, D. A flow-by packed-bed electrode for removal of metal ions from waste waters. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 14, p. 595 - 604, 1984.
- [13] MATLOSZ, M.; NEWMAN, J. Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal of mercury from contaminated brine. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 133, n° 9, p. 1850 - 1859, Sep./1986.
- [14] MARRACINO, J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. *Electrochimica Acta*, V. 32, n° 9, p. 1303 - 1309, 1987.
- [15] LANGLOIS, S.; COEURET, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 19, p. 43 - 50, 1989.
- [16] LANGLOIS, S.; COEURET, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 19, p. 51 - 60, 1989.
- [17] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 21, p. 659 - 666, 1991.
- [18] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: Removal of copper(II) from acid sulphate media. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 21, p. 667 - 671, 1991.
- [19] ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 21, p. 734 - 739, 1991.

- [20] CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M.; TOLA, G. Behaviour of a carbon felt flow by electrodes. Part I: Mass transfer characteristics. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 21, p. 793 - 798, 1991.
- [21] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part III: Studies of a single pass reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, n° 23, p. 82 - 85, 1993.
- [22] ZHOU, C.-D.; CHIN, D.-T. Continuous electrolytic treatment of complex metal cyanides with a rotating barrel plater as the cathode and a packed bed as the anode. *Plating and Surface Finishing*, p. 70 - 78, 1994.
- [23] BOCKRIS, J. O'M.; BHARDWAJ, R. C.; TENNAKOON, C. L. K. Electrochemical of a waste removal. *Analyst*, V. 119, p. 781 - 789, 1994.

## **CAPÍTULO 3**

### **REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS**

#### **3.1 Introdução**

Durante a execução deste trabalho foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas de deposição metálica, a Voltametria Hidrodinâmica, para o estudo preliminar da reação de redução do chumbo(II) e a Coulometria a Potencial Controlado, para aplicação na célula eletrolítica de remoção de chumbo. Como forma de avaliar a eficiência desta célula eletrolítica, as amostras de solução foram analisadas pelo método da Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

Este capítulo descreve os conceitos da eletroquímica aplicados nas técnicas de Voltametria Hidrodinâmica e de Coulometria a Potencial Controlado e, ainda, apresenta um breve histórico e os princípios básicos do método de análise por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

#### **3.2 Os Conceitos Aplicados de Eletroquímica**

##### **3.2.1 A Voltametria Hidrodinâmica**

Existem várias técnicas eletroquímicas nas quais o eletrodo e a solução apresentam um movimento relativo entre si, o qual é obtido pela movimentação do eletrodo, como no caso dos discos rotatórios, ou da solução, que é forçada a passar por um eletrodo estacionário.

Um exemplo de utilização deste tipo de técnica é a voltametria hidrodinâmica, que consiste na aplicação de uma varredura triangular de potencial sobre eletrodo rotatório. O potencial é varrido, a velocidade constante, primeiramente na direção catódica, permitindo a deposição do metal e, em seguida é revertido na direção anódica, oxidando o metal depositado. A FIG. 2 mostra esta variação de potencial em função do tempo.

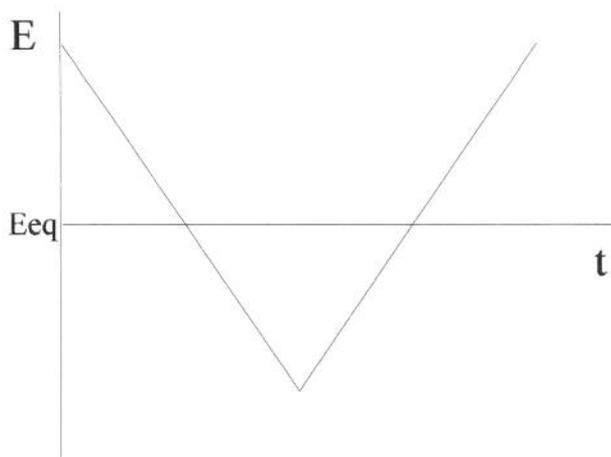


FIGURA 2 - Varredura triangular de potencial.

O método descrito fornece como resposta um conjunto de pares corrente-potencial, chamado voltamograma (FIG. 3). Conforme pode ser observado neste voltamograma, a corrente permanece igual a zero até o início do processo de nucleação e, então, cresce exponencialmente até atingir o patamar de corrente limite. A partir deste ponto, o potencial é revertido e observa-se que há uma faixa de potencial onde a corrente na direção anódica é menor que a corrente na direção catódica. Isto se deve ao fato de que o sobrepotencial necessário à nucleação sobre o eletrodo inerte é maior que sobre o próprio metal. Após o pico de dissolução (oxidação) a corrente retorna a zero.

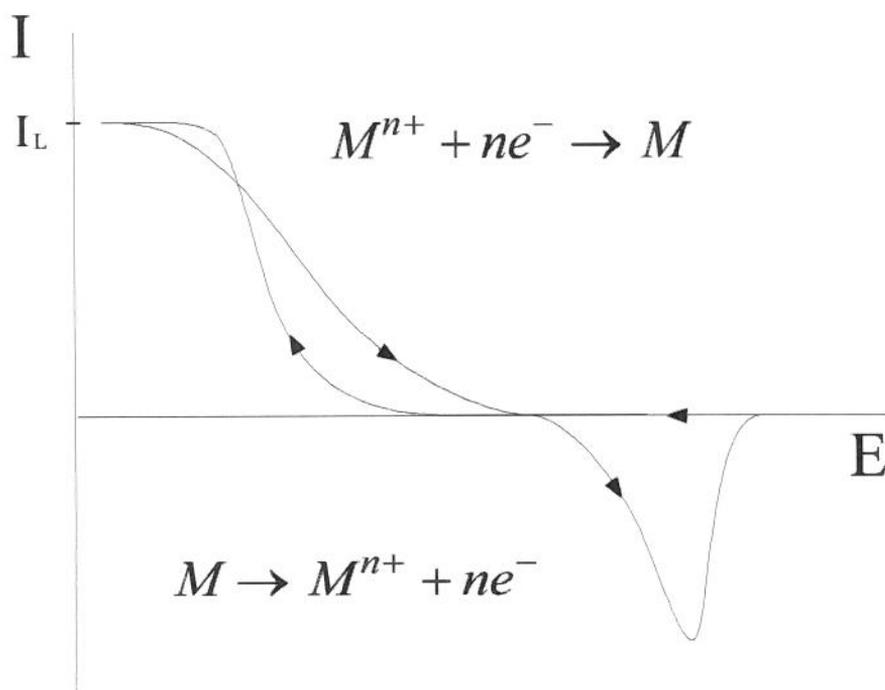


FIGURA 3 - Voltamograma obtido por voltametria hidrodinâmica.

A reação de redução de um metal sobre a superfície de um eletrodo envolve várias etapas, sendo que as mais importantes são:

- transporte da espécie oxidada  $[M^{n+}]$  da solução para a superfície do eletrodo;
- redução da espécie oxidada  $[M^{n+}]$  na superfície do eletrodo através da troca de elétrons.

Estas duas etapas podem ser responsáveis pelo controle da velocidade da reação, atuando individual ou conjuntamente. A FIG. 4, dividida em três regiões distintas, mostra a relação corrente/potencial durante a reação de redução de um metal. Na região I, a velocidade da reação é controlada pela troca de elétrons e, na região III, pelo transporte de massa. Na região II há um controle misto da velocidade da reação.

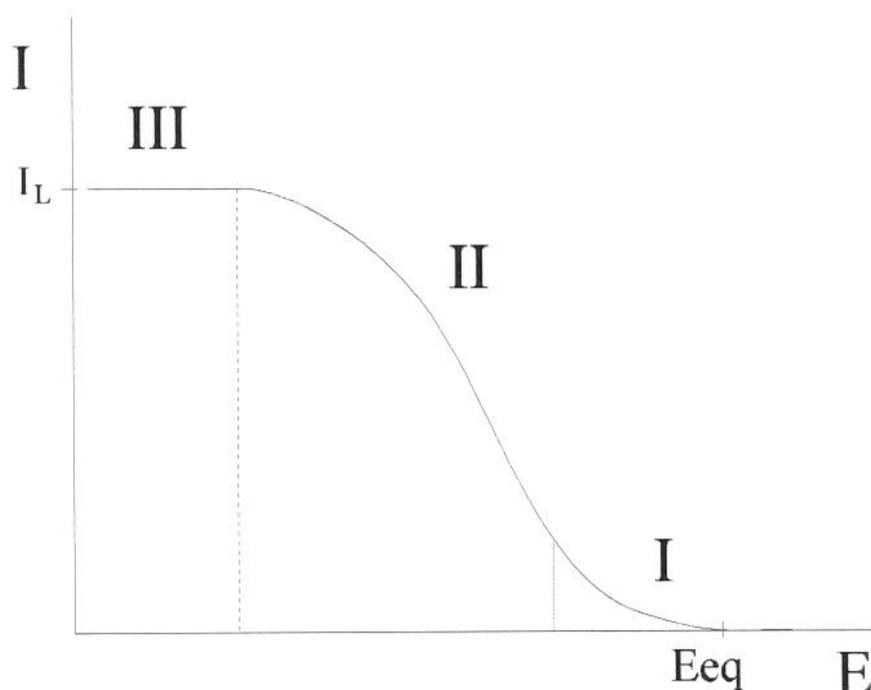


FIGURA 4 - Relação corrente/potencial na deposição metálica.

Para sobrepotenciais na faixa de  $|\eta| > 0,118/n$  Volts <sup>[1]</sup> a solução não encontra dificuldades para repor os cátions reduzidos na superfície do eletrodo e a velocidade da troca de elétrons controla a reação (região I). Os valores de corrente nesta região correspondem a, no máximo, 10% do valor de corrente limite. A relação entre a corrente e o sobrepotencial, obtida aplicando-se a aproximação de Tafel à equação de Butler-Volmer, será, neste caso, dada por:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (3.1)$$

O valor de  $I_0$  e o coeficiente angular são obtidos plotando-se o  $\log(I)$  vs  $\eta$ . O coeficiente angular fornecido pelo gráfico será:

$$\frac{\alpha n F}{2,3 RT}$$

Com o aumento do sobrepotencial e, portanto, da velocidade da reação, ocorre um gradiente de concentração na interface eletrodo/solução. Sendo assim, o transporte de massa começa, também, a interferir no processo, favorecendo o controle misto (região II). A relação entre a corrente e o sobrepotencial, neste caso, passa a ser:

$$I = \frac{I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{I_0}{I_L} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} \quad (3.2)$$

Na região III, a reação atinge sua velocidade máxima e a concentração de íons na interface eletrodo/solução passa a ser, no caso limite, praticamente nula. O controle do processo ocorre, exclusivamente, por transporte de massa e a corrente, assim como a velocidade da reação, tornam-se constantes para qualquer potencial. A corrente passa a depender apenas da velocidade de difusão da espécie ativa da solução para a interface. A expressão de corrente limite, neste caso, será a seguinte:

$$I_L = nF \frac{D}{\delta} \left[ M^{n+} \right] \quad (3.3)$$

O controle do processo de difusão e o valor da corrente limite dependem das condições hidrodinâmicas da solução. A convecção forçada conseguida, por exemplo, com o uso de eletrodos de disco rotatório, permite a redução da espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) aumentando o valor da corrente limite. O eletrodo de disco rotatório é utilizado, em experimentos, na faixa de 100 a 6.000 rpm [2]. A espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) torna-se, então, função da velocidade de rotação do eletrodo, como:

$$\delta = \frac{1,61\nu^{1/6}D^{1/3}}{f^{1/2}} \quad (3.4)$$

onde:

$$f = \frac{2\pi}{60} \omega$$

Neste caso, a expressão para a corrente limite, passa a ser a seguinte:

$$I_L = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^\infty f^{1/2} \quad (3.5)$$

A expressão acima é conhecida como equação de Levich, através da qual é possível testar se a corrente é controlada por transporte de massa. Isto é confirmado quando ao plotar  $I_L$  vs  $f^{1/2}$ , obtém-se uma reta passando pela origem. A equação pode, ainda, ser utilizada para determinar o coeficiente de difusão ( $D$ ), desde que se tenha um valor aproximado da viscosidade cinemática [3].

O controle por transporte de massa também pode ser testado para a faixa de potencial que antecede o patamar de corrente limite. Este teste é feito plotando-se, para esta faixa, os valores, em módulo, do inverso da densidade de corrente,  $|I^{-1}|$ , em função de  $f^{-1/2}$ . O gráfico obtido deve apresentar uma relação linear, conforme sugere a expressão abaixo, derivada da equação de Nernst:

$$\frac{-1}{I} = \frac{1}{nFk_c^\infty} + \frac{1,61\nu^{1/6}}{nFc_o^\infty D^{2/3}} \frac{1}{f^{1/2}} \quad (3.6)$$

Extrapolando-se as retas obtidas, em  $|I^{-1}|$  vs  $f^{-1/2}$ , para  $f = \infty$ , são encontrados os valores das correntes estacionárias de redução ( $I_\infty$ ), controladas pela troca de elétrons. Os logaritmos destas correntes, plotados em função do potencial, também devem apresentar uma relação linear.

### 3.2.2 A Coulometria a Potencial Controlado

O método da coulometria a potencial controlado é muito utilizado para estudar o mecanismo da reação e, também, para determinar o número total de elétrons envolvidos nesta reação, mesmo sem conhecimento prévio da área do eletrodo e do coeficiente de difusão [1].

Ao contrário da maioria das técnicas eletroquímicas, na coulometria a potencial controlado a área superficial do eletrodo é grande, se comparada ao volume de solução. Normalmente é mantido apenas um filme fino de solução sobre o eletrodo. Nas células convencionais, os compartimentos do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo são separados por uma frita de vidro ou uma membrana de troca iônica. O compartimento do eletrodo de trabalho é preenchido com um volume conhecido de solução, a qual contém uma concentração determinada de espécies eletroativas.

A técnica consiste na aplicação de um potencial fixo, cujo valor deve ser determinado previamente por outro método, tal como a voltametria. Este potencial, em geral, corresponde à região onde a reação é controlada pela velocidade do transporte de massa. A corrente, assim como sua integral, a carga elétrica, são monitoradas em função do tempo.

Para reações simples, a corrente decresce exponencialmente em relação ao tempo conforme a expressão abaixo, onde a constante  $b$  está relacionada ao coeficiente de transporte de massa, às características da célula e às dimensões do eletrodo de trabalho [3]:

$$i_{(t)} = i_{(0)} \exp(-bt) \quad (3.7)$$

Os logaritmos dos valores normalizados de corrente, portanto, decrescem linearmente com o tempo de acordo com a seguinte equação:

$$\ln\left[\frac{i_t}{i_0}\right] = -bt \quad (3.8)$$

A expressão para a carga elétrica pode ser obtida integrando-se a corrente em relação ao tempo. A equação resultante desta integração é a seguinte:

$$q_{(t)} = q_{(\infty)} [1 - \exp(-bt)] \quad (3.9)$$

Para o caso de reações simples, o gráfico de carga elétrica em função da corrente,  $q(t)$  vs  $i(t)$ , apresenta uma relação linear. A carga total consumida até o final do experimento, ou seja,  $q_{(\infty)}$ , pode ser determinada, em  $i(t) = 0$ , pela extrapolação da reta obtida. Sabendo-se que  $\Delta c$  é a variação total da concentração da espécie eletroativa em solução, o número total de elétrons envolvidos na reação ( $n$ ), pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$q_{(t)} = nFV\Delta c \quad (3.10)$$

A curva da concentração da espécie eletroativa em função do tempo será dada por:

$$c_{o(t)}^{\infty} = c_{o(0)}^{\infty} \exp(-bt) \quad (3.11)$$

### 3.3 A Análise por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

#### 3.3.1 Definição e Histórico

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é um método analítico para determinação de elementos, baseado na medida de absorção da radiação óptica pelos átomos livres, os quais devem estar no estado gasoso [5, 6].

A descoberta dos fenômenos que viabilizam o uso desta técnica de análise atualmente, partiu de observações simples. No início do século XVIII, por exemplo, Newton, utilizando um prisma de vidro para estudar o espectro do sol, observou sete cores. Mais tarde, em 1802, WOLLASTON, repetindo os experimentos de NEWTON, mas fazendo que o raio de sol passasse por uma fenda, observou, desta vez, as linhas escuras do espectro solar. Sua descoberta, a princípio, não recebeu a devida importância. Em 1817, entretanto, FRAUNHOFER também encontrou as linhas escuras no espectro do sol, e, em sua homenagem, estas ficaram conhecidas como linhas de FRAUNHOFER.

Em 1859, KIRCHHOFF e BUNSEN, explicaram a origem destas linhas e concluíram que a composição química de uma substância poderia ser determinada a partir de seu espectro. Utilizando um queimador, desenvolvido por BUNSEN, que produzia uma chama quente e incolor, os dois pesquisadores puderam estudar e determinar os metais alcalinos. Por estes experimentos, BUNSEN e KIRCHHOFF são considerados os descobridores da análise espectroquímica [7].

O uso analítico quantitativo do fenômeno de absorção atômica foi, a princípio, restrito ao caso do mercúrio, sendo que os estudos com este elemento se estenderam de 1939 a 1950. O desenvolvimento da técnica, para o estudo de outros elementos, começou a ganhar expressão somente quando, em 1955, WALSH [8],

publicou um artigo mostrando a potencialidade deste método analítico. Nesta publicação, WALSH descreve a teoria e os aspectos práticos da análise por absorção atômica, cujo desenvolvimento foi patentiado pelo pesquisador em 21 de outubro de 1954. A técnica, entretanto, apenas passou a ter significado experimental efetivo quando, em 1958, a *Perkin Elmer*, demonstrou formalmente o interesse em fabricar o instrumento [9]. Atualmente, o método de análise por espectrometria por absorção atômica é muito utilizado, a nível mundial, para a determinação de traços de metais em matrizes, cuja composição é, em grande parte, bastante complexa.

### 3.3.2 Princípios e Características

Os espectros atômicos, originados nas mudanças das configurações dos elétrons externos dos átomos, apresentam-se como linhas finas. Na análise espectrométrica são de interesse as linhas de ressonância dos elementos, ou seja, aquelas que surgem de transições nas quais um dos estados de energia é o estado fundamental do átomo. Este estado, de menor energia, é o estado normal do átomo e a transição para estados de maior energia, isto é, estados excitados, é obtida através do fornecimento externo de energia à população atômica, seja esta, térmica, eletromagnética, química ou elétrica. A tendência natural do sistema é retornar ao estado fundamental, sendo que este processo é acompanhado pela emissão de energia na forma de um espectro luminoso, o qual consiste na radiação de um número discreto de comprimentos de onda [6]. A variação desta energia pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta E = h\nu \quad (3.12)$$

Nesta equação,  $h$  é a constante de Planck, e  $\nu$  é a frequência. Esta frequência está associada ao comprimento de onda característico ( $\lambda$ ) conforme a expressão abaixo, onde  $c$  é a velocidade da luz:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.13)$$

Na espectrometria de absorção atômica, a transição dos átomos ocorre, normalmente, entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, lembrando-

se que não são todas as linhas emitidas por um elemento que podem ser reabsorvidas por este, apenas a linha de ressonância [9].

Para a análise por AAS, os átomos são produzidos por decomposição térmica. A distribuição destes átomos entre os vários estados eletrônicos em equilíbrio a uma temperatura  $T$ , pode ser calculada através da equação de Boltzmann, mostrada a seguir:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left[\frac{-(E_m - E_n)}{kT}\right] \quad (3.14)$$

Na expressão anterior,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $N$  é o número total de átomos nos estados  $m$  e  $n$ , sendo que  $g$  é o peso estatístico e  $E$  a energia para estes estados [6].

O princípio da análise por AAS consiste, portanto, na aplicação de energia térmica, suficiente para promover a atomização da amostra, e no uso de uma fonte contínua de luz, emitida no comprimento de onda característico do elemento em análise. Este feixe luminoso passa pela nuvem atômica, permitindo que seja estabelecida a relação entre a quantidade de luz absorvida e o número de átomos presentes na amostra, tornando possível o cálculo da concentração do elemento [9].

Um equipamento de análise por AAS, com atomização em chama [6], está esquematicamente representado na FIG. 5. A fonte de radiação primária, normalmente uma lâmpada de cátodo ôco contendo o próprio elemento que se quer determinar, gera uma radiação luminosa com comprimento de onda característico deste elemento. Os gases, oxidante e combustível, são misturados na câmara de atomização, onde a amostra é nebulizada. Esta amostra será, então, transformada em vapor atômico através da degradação térmica na chama. O feixe de luz emitido pela fonte passa através desta chama e, no monocromador, será isolada a linha de ressonância do elemento analisado. Esta linha de ressonância segue para o detector, geralmente uma fotomultiplicadora, por ser esta bastante sensível e fornecer uma resposta uniforme. Embora a própria fotomultiplicadora amplifique o sinal, normalmente utiliza-se um amplificador adicional, assim como algum tipo de sistema de leitura [9].

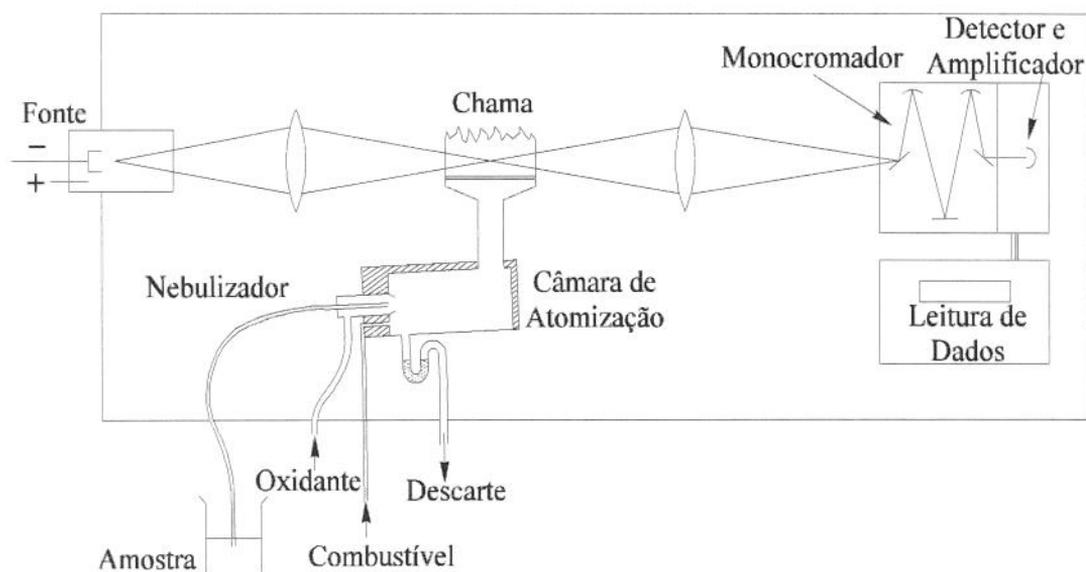


FIGURA 5 - Representação de um equipamento de AAS.

Antes de iniciar a leitura das amostras é necessário calibrar o aparelho, geralmente através da aspiração de três ou quatro padrões com concentrações conhecidas do elemento a ser analisado. As curvas de calibração, ou seja, absorvância vs concentração, são lineares ou apresentam uma tendência de se curvarem em direção ao eixo das concentrações.

Devido a diversos fatores, podem ocorrer interferências na determinação dos elementos, causando algum tipo de erro na análise. Para corrigir, por exemplo, as distorções causadas pelo "background" (fundo) do equipamento, geralmente se utiliza uma lâmpada de deutério (fonte contínua). Este sistema de correção de fundo consiste na passagem, alternada, dos feixes de luz vindos da lâmpada de cátodo ôco e da lâmpada de deutério, pelo meio absorvente, ou seja, pelo vapor atômico. A absorvância da fonte contínua deve ser subtraída do valor encontrado para a lâmpada de cátodo ôco, fornecendo, desta forma, o valor real da absorção [9].

Embora a técnica de análise por AAS seja bastante sensível e específica para cada elemento, alguns cuidados devem ser tomados para garantir a veracidade dos resultados obtidos. Um dos itens mais importantes é referente à limpeza de todo o material utilizado no processo de análise, para que seja garantida a inexistência de espécies interferentes. Normalmente, é recomendado que este material seja lavado com detergente e descontaminado com uma solução de ácido nítrico, a qual é removida através do enxague final com água destilada e deionizada. O tipo de material usado para guardar a amostra, assim como o tempo de estocagem da mesma, também devem ser observados para não haver perda da espécie de

interesse, através de sua adsorção nas paredes do frasco. Os reagentes utilizados para a preparação dos padrões de calibração e das soluções de diluição, também devem ser de boa qualidade.

Na determinação de chumbo por AAS, a atomização é, geralmente, obtida através de uma chama de ar-acetileno, embora também possa ser utilizada uma chama de ar-propano [6, 10]. A linha de ressonância que apresenta maior sensibilidade é de 217,0 nm e na qual ocorre a melhor atenuação dos efeitos de fundo [10]. Quanto aos interferentes, a análise de chumbo por espectrometria de absorção atômica não apresenta grandes dificuldades, sendo praticamente livre dos mesmos, tanto no sistema ar-acetileno, quanto no sistema ar-propano. A presença de altos teores de Cu, Fe, Zn, e Sn em solução, podem causar alterações desprezíveis nos resultados obtidos [6]. O uso de um corretor de fundo é indicado na determinação a níveis de traços de chumbo, principalmente em soluções que contenham quantidades excessivas de outros íons.

## Referências Bibliográficas

- [1] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods - Fundamentals and applicatios*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.
- [2] PLETCHER, D. *A first course in electrode process*. Southampton: The Electrochemical Consultancy, 1991. 274 p.
- [3] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; et al. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1990. 443 p.
- [4] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemisty*. V. 21, p. 659 - 666, 1991.
- [5] PRICE, W. J.; *Spectrochemical analysis by atomic absorption*. Chichester: John Wiley & Sons, 1985. 392 p.
- [6] WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim: VHC, 1985. 506 p.
- [7] L'VOV, B. V. *Atomic absorption spectrochemical analysis*. New York: American Elsevier. 1970, 324 p.
- [8] WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*. V. 7, p. 108 - 117.1955.
- [9] BACCAN, N.; CADORE, S. *Introdução à espectrometria de absorção atômica*. Apostila. Campinas:UNICAMP, 1993. 79 p.
- [10] THOMPSON, K. C.; REYNOLDS, R. J. *Atomic absorption, fluorescence and flame emission spectroscopy - A pratical approach*. London: Charles Griffin, 1978. 319 p.

## CAPÍTULO 4

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Introdução

O projeto de desenvolvimento da célula eletrolítica de remoção de chumbo foi dividido em duas etapas. Primeiramente, foi realizado um estudo da reação de redução do chumbo(II) sobre as superfícies de eletrodos rotatórios. A finalidade deste estudo preliminar foi determinar a faixa de potencial na qual a reação é controlada pela velocidade do transporte de massa. Utilizando-se um valor de potencial do intervalo obtido, a célula eletrolítica foi testada para diferentes vazões do eletrólito e porosidades do catodo. A eficiência do processo de remoção pode ser avaliada pela análise das amostras por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Este capítulo descreve o procedimento utilizado em todas as fases experimentais, detalhando o projeto da célula eletrolítica de remoção de chumbo.

#### 4.2 Equipamentos

Todos os experimentos foram controlados por um potenciostato *Model 273 A* da *EG&G Princeton Applied Research Corporation* (PARC), operando em conjunto com uma placa GPIB conversora analógico-digital, cuja função era transferir os dados para um computador tipo PC-386, no qual foi instalado o software utilizado, ou seja, o *Research Electrochemistry Software* (versão 4.00), também da *EG&G PARC*.

Na fase experimental do estudo preliminar da reação de redução do chumbo(II), foram utilizados os seguintes módulos com eletrodos rotatórios, respectivamente de platina e de carbono vítreo, acoplados ao potenciostato:

- *Ring-Disk Electrode System Model 636 (EG&G PARC)*
- *Rotating Disk Electrode Model 616 (EG&G PARC)*

Para a análise das amostras, utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica *Varian Model AA 12/1475* com corretor de fundo de lâmpada de deutério.

### 4.3 Estudo da Reação de Redução do Chumbo(II)

Os experimentos foram realizados sobre dois substratos diferentes, em uma célula convencional de três compartimentos para três eletrodos [1]. A técnica utilizada foi a voltametria hidrodinâmica. Utilizou-se como eletrodo de trabalho, primeiramente, um disco rotatório de platina ( $A = 0,2 \text{ cm}^2$ ) e, para se confirmarem os resultados obtidos sobre este, alguns experimentos foram repetidos sobre um disco rotatório de carbono vítreo ( $A = 0,12 \text{ cm}^2$ ). Nos dois casos, as rotações do eletrodo de trabalho foram 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. O contra-eletrodo utilizado era de platina e, como referência, utilizou-se um eletrodo de calomelano em KCl saturado. Os compartimentos do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo estiveram separados por uma frita de vidro. O eletrodo de referência foi mantido próximo ao eletrodo de trabalho através do uso de um capilar de Luggin. A FIG. 6 mostra, esquematicamente, a configuração descrita.

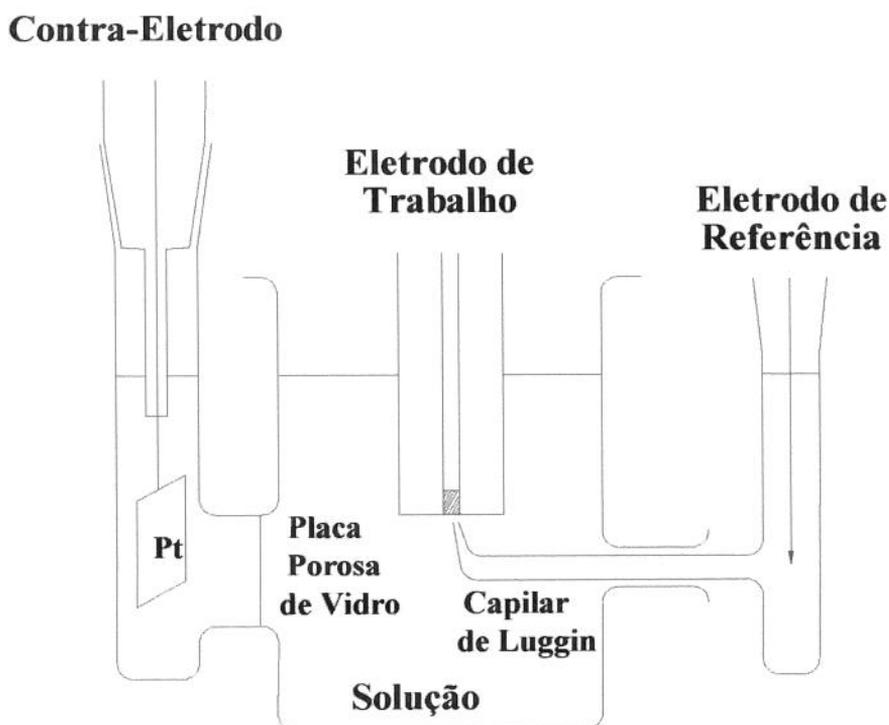


FIGURA 6 - Célula convencional para três eletrodos.

Todo material utilizado na preparação da solução, assim como a célula, foram lavados com detergente, em seguida deixados por uma hora em uma solução de ácido nítrico (10%), a qual foi preparada pela diluição de HNO<sub>3</sub> concentrado da ECIBRA (PA) e, finalmente, enxaguados com água destilada e deionizada. Na diluição do ácido nítrico, assim como na preparação da solução de trabalho, utilizou-se também água destilada e deionizada. Com o objetivo de tamponar o meio, evitando-se a hidrólise dos cátions na interface eletrodo-solução, foi adicionado 0,5 M de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e, para aumentar a condutividade da solução, acrescentou-se 0,05 M de nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>). O chumbo foi adicionado como nitrato de chumbo(II), [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], de forma a se obterem as concentrações desejadas de Pb<sup>2+</sup> em solução. Todos os reagentes usados eram da ECIBRA (P.A.). As superfícies dos eletrodos de trabalho foram preparadas através de um polimento mecânico, utilizando-se suspensões de alumina de 1,0 µm; 0,3 µm e 0,1 µm, nesta ordem.

Na TAB. 1 são mostrados os parâmetros usados nos experimentos, tanto para o eletrodo de platina quanto para o de carbono vítreo.

TABELA 1 - Parâmetros experimentais para a voltametria hidrodinâmica.

| Tipo de Eletrodo | Concentração de Pb <sup>2+</sup> (mg/L) | Faixa de Potencial (V vs ESC) | Velocidade de Varredura (mV/s) |
|------------------|---|-------------------------------|--------------------------------|
| Platina          | 50                                      | 0,40 a -0,90                  | 05                             |
| Platina          | 500                                     | 0,40 a -0,75                  | 10                             |
| Platina          | 5000                                    | 0,40 a -0,75                  | 20                             |
| Carbono Vítreo   | 50                                      | 0,40 a -0,80                  | 02                             |

#### 4.4 Remoção do Chumbo(II)

##### 4.4.1 A Célula Eletrolítica

O conjunto utilizado na remoção de chumbo consiste de uma célula eletrolítica, montada sobre um sistema de recirculação, com catodo poroso, duas bombas

hidráulicas, medidores de vazão, reservatórios e tubulações independentes para o católito e o anólito. O conjunto descrito está, esquematicamente, representado na FIG. 7.

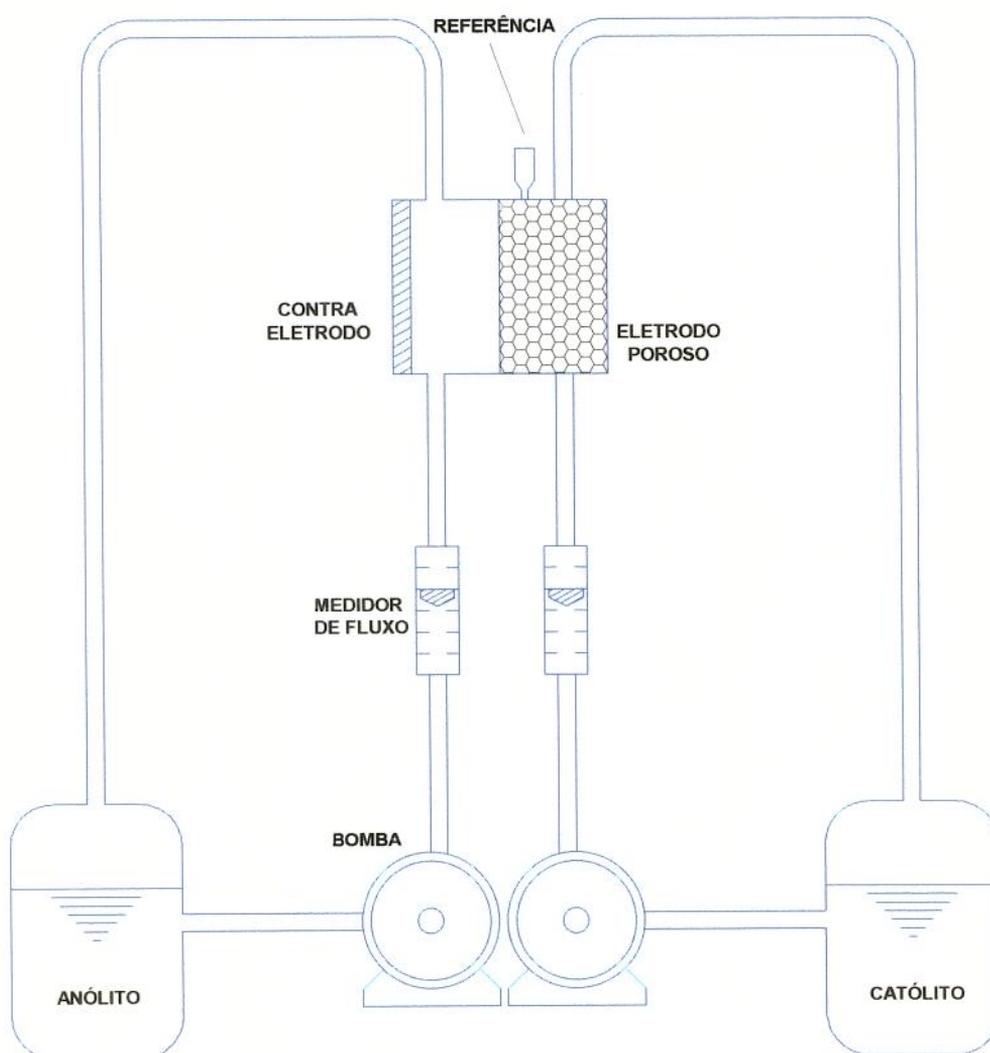


FIGURA 7 - Representação do conjunto da célula eletrolítica.

A célula de três eletrodos, mostrada na FIG.8, consiste de um conjunto de cinco placas de *Nylon*<sup>®</sup>. As duas externas funcionavam como contra-eletródo (anodos), a central, com entrada para o eletrodo de referência, era o eletrodo de trabalho (catodo poroso) e as intermediárias, eram os difusores, que tinham a função de distribuir o fluxo de católito de maneira uniforme. O eletrodo de trabalho (catodo) utilizado foi o carbono vítreo reticulado, ou CVR, que possuía uma área projetada de aproximadamente 75 cm<sup>2</sup>, colado na região central da placa, com cola

prata em uma das bordas, para o contato elétrico e, nas outras, com borracha de silicone. O CVR foi escolhido pelas propriedades anteriormente citadas, descritas por WANG [2], em 1981. As porosidades utilizadas foram de 20, 45, 60 e 80 poros por polegada (ppi). Os contra-eletrodos (anodos) eram de aço inoxidável e, como referência, foi utilizado um eletrodo de calomelano em KCl saturado. Os contatos elétricos do catodo e dos anodos foram feitos com barras de cobre.

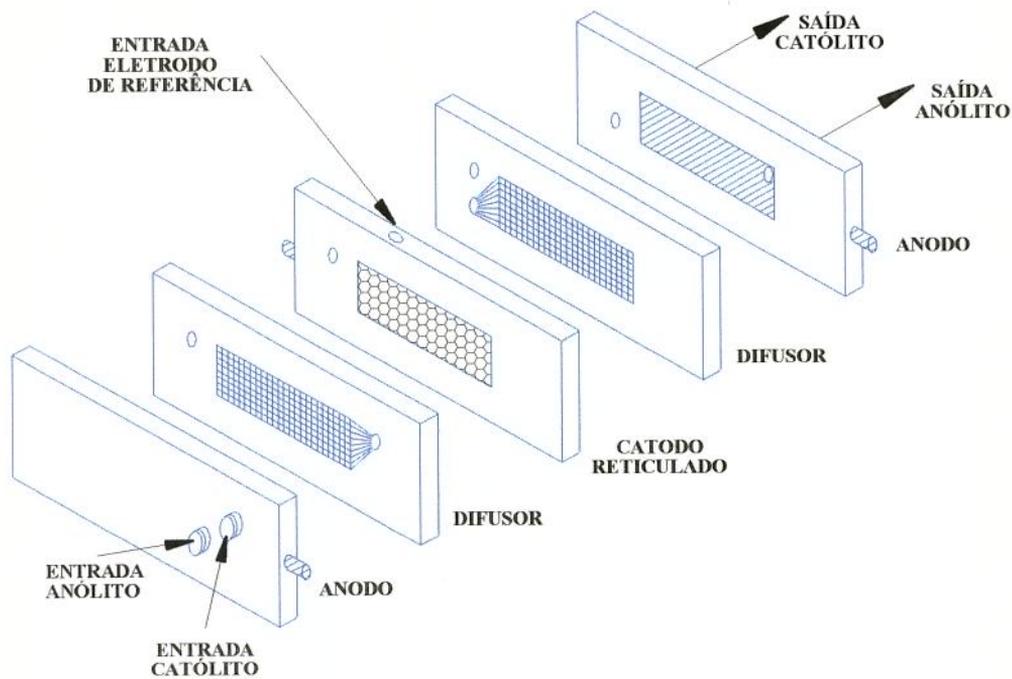


FIGURA 8 - Detalhe da célula eletrolítica de remoção de chumbo.

Entre as placas, foram colocadas juntas de vedação, feitas de borracha, para evitar vazamentos. A separação entre os compartimentos de católito e anólito foi possível através do uso de uma membrana catiônica, *Nafion*<sup>®</sup> 417 (*DuPont*). Este tipo de membrana permite o transporte apenas do próton do anólito para o católito e é quimicamente estável [3, 4]. Além disso, o uso desta membrana, evita que seja necessária a adição de grandes quantidades de sais à solução, como forma de aumentar a sua condutividade [4].

Todo o conjunto da célula era fechado externamente por placas de aço parafusadas. Estas placas tinham como função permitir a compressão necessária da célula para que fosse possível vedá-la adequadamente.

Os detalhes da montagem da célula são mostrados nas figuras a seguir. Na FIG. 9 pode ser visto o anodo de aço inoxidável com as saídas para o católito e o anólito. A FIG. 10 mostra a membrana catiônica colocada sobre o anodo. Na FIG. 11 observa-se o difusor de saída, que tinha a função de agrupar a solução, encaminhando-a para a tubulação. A FIG. 12 apresenta a junta de vedação (borracha), que foi colocada não apenas nesta posição, mas entre todas as partes da célula, inclusive entre as membranas e as placas. A FIG. 13 mostra o eletrodo de trabalho com o catodo de carbono vítreo reticulado (CVR), sendo que também pode-se observar o detalhe do contato elétrico (barra de cobre). Na FIG. 14 é mostrado o difusor de entrada, com as canaletas para distribuição uniforme do católito sobre o catodo. A FIG. 15 apresenta o outro anodo com as entradas para o católito e o anólito, assim como o detalhe do contato elétrico de cobre, localizado na parte central da placa. As FIG. 16 e 17 mostram, respectivamente, a entrada e a saída da célula montada e conectada à tubulação.

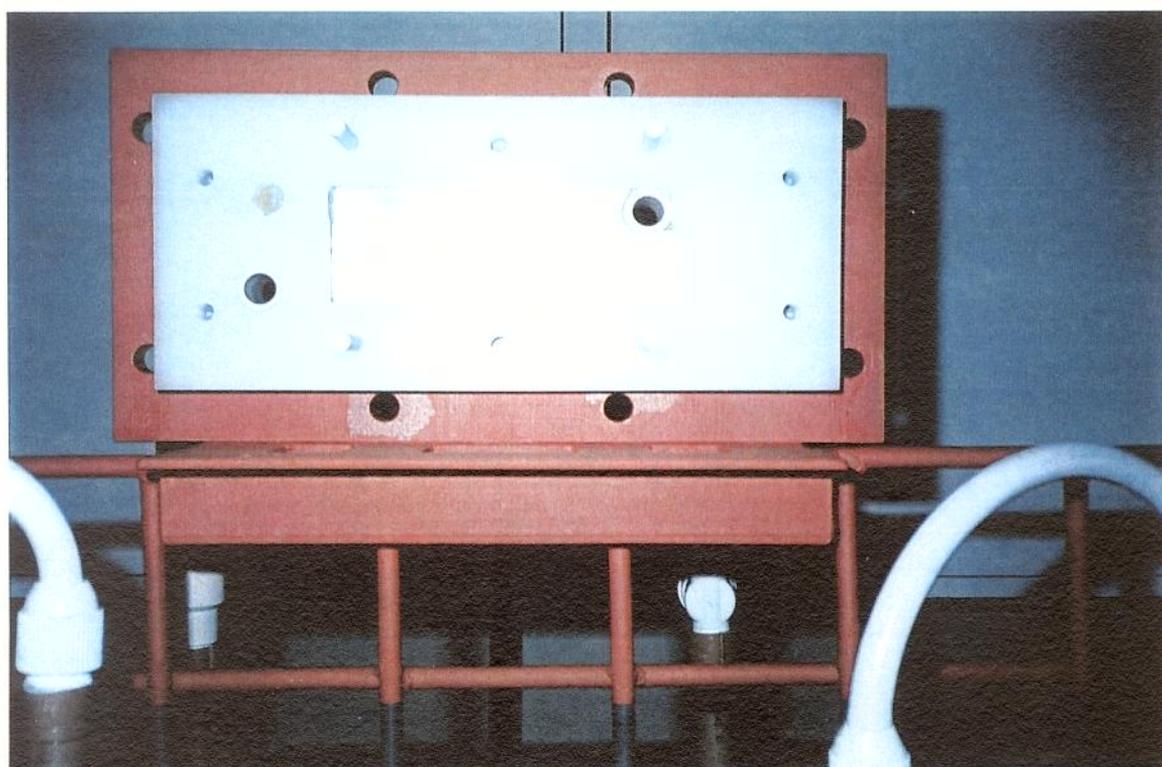


FIGURA 9 - Anodo de aço inoxidável (saída da célula).

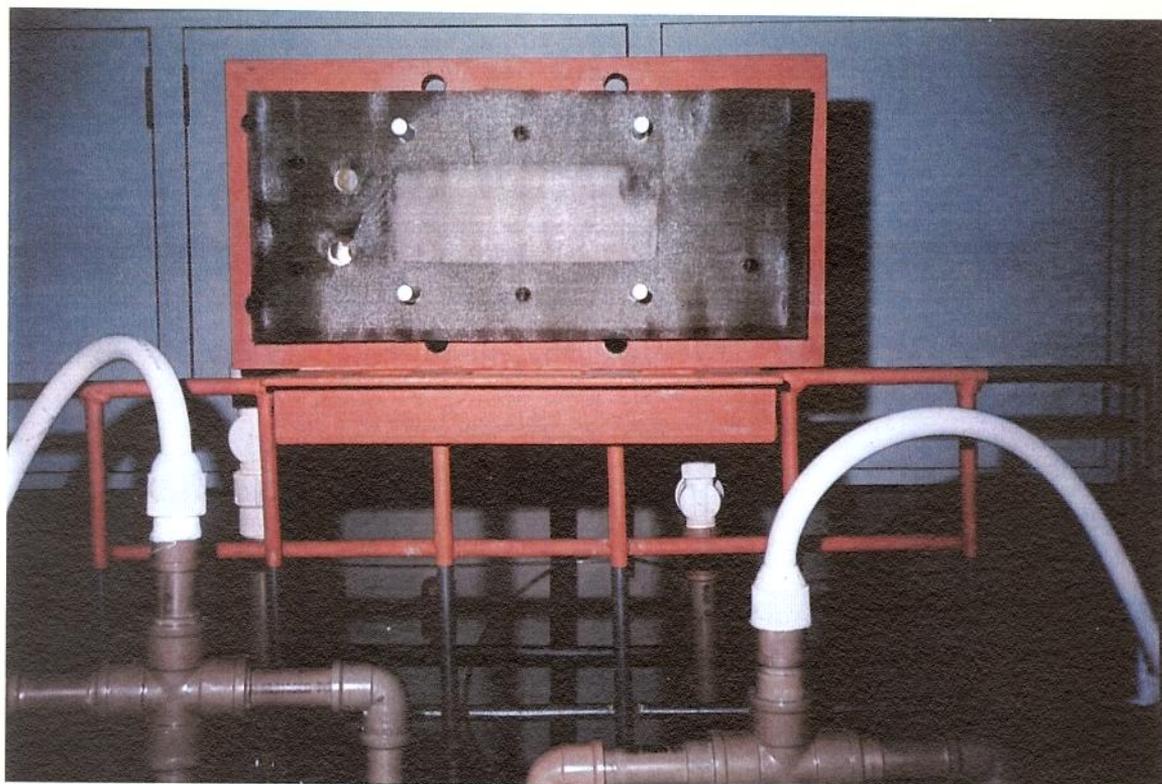


FIGURA 10 - Membrana catiônica.



FIGURA 11 - Difusor de saída da célula.

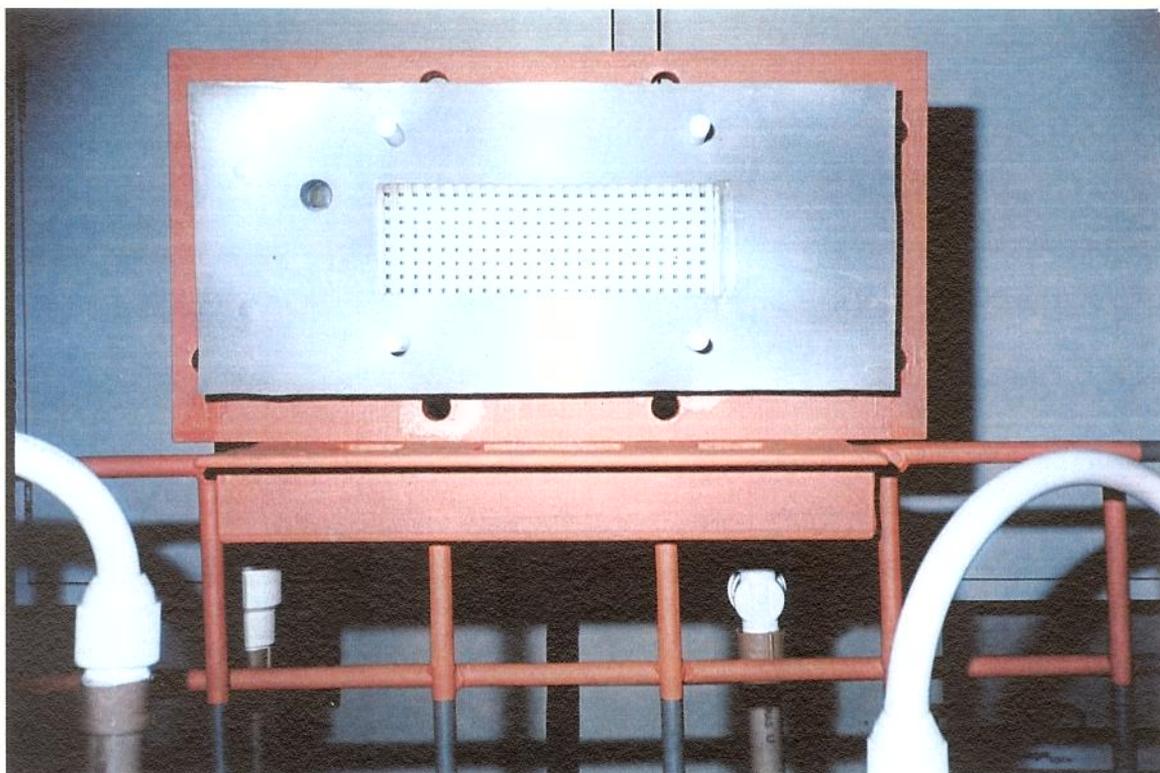


FIGURA 12 - Junta de vedação.

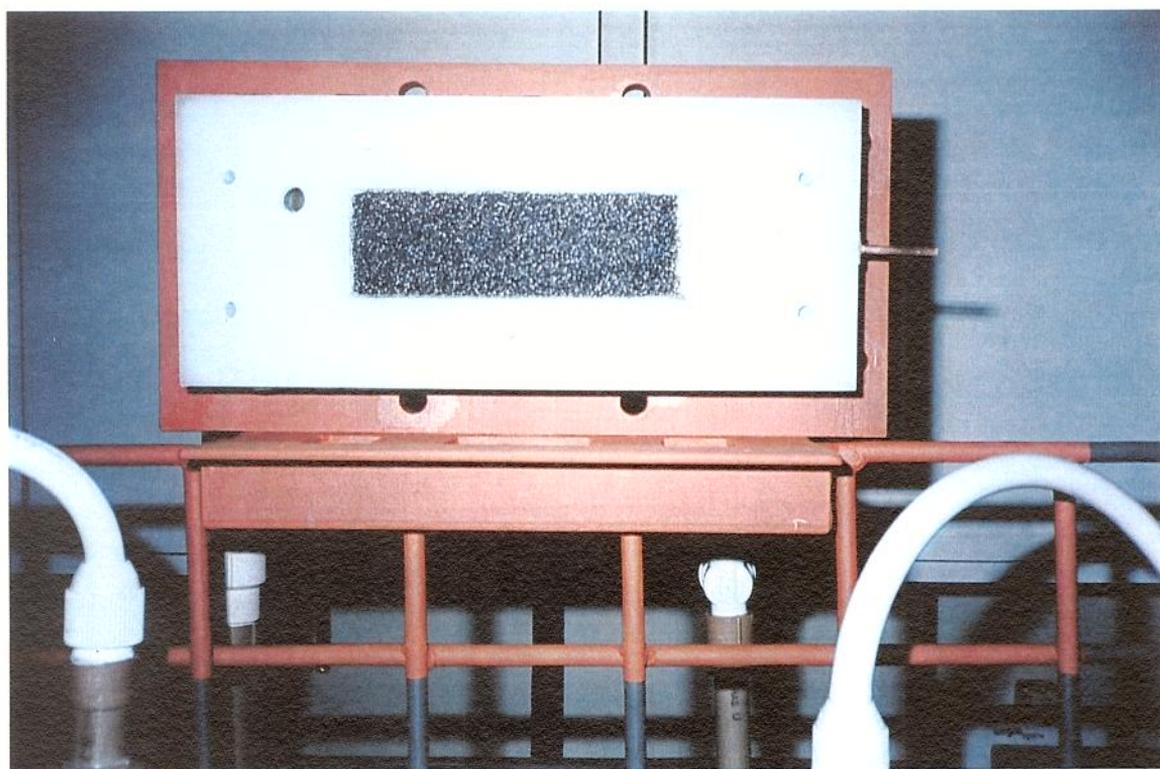


FIGURA 13 - Catodo de CWR.

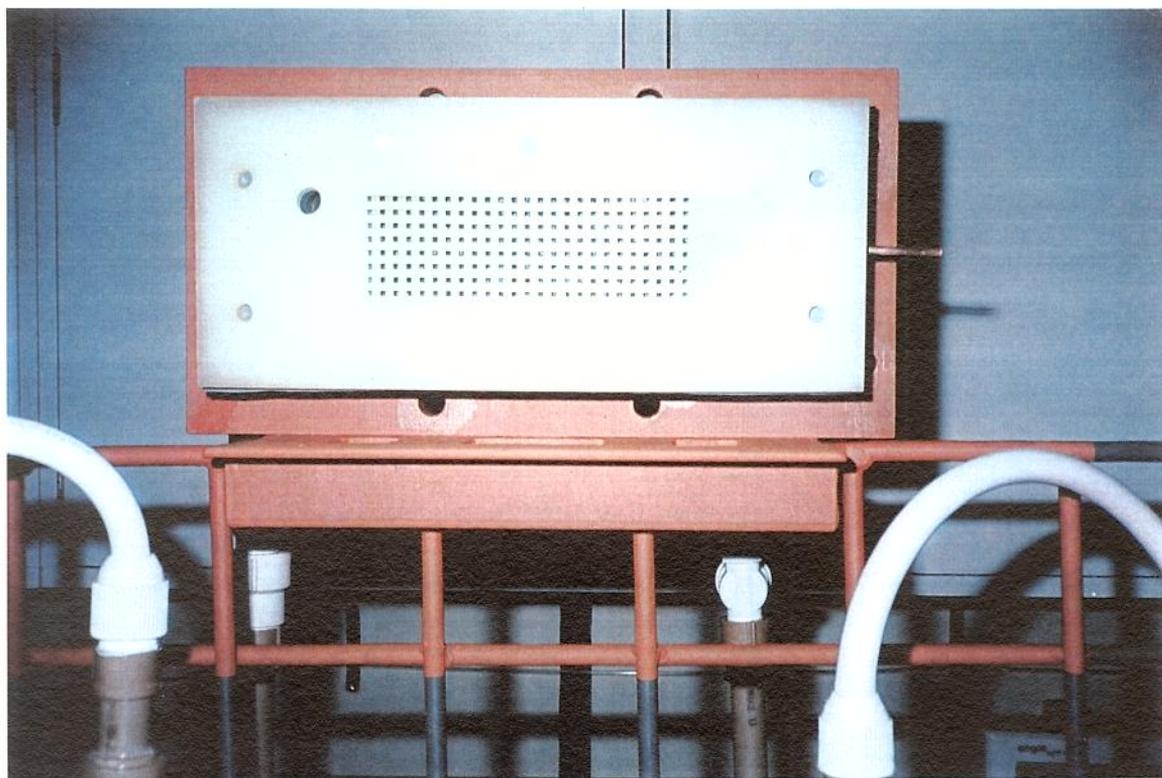


FIGURA 14 - Difusor de entrada da célula.

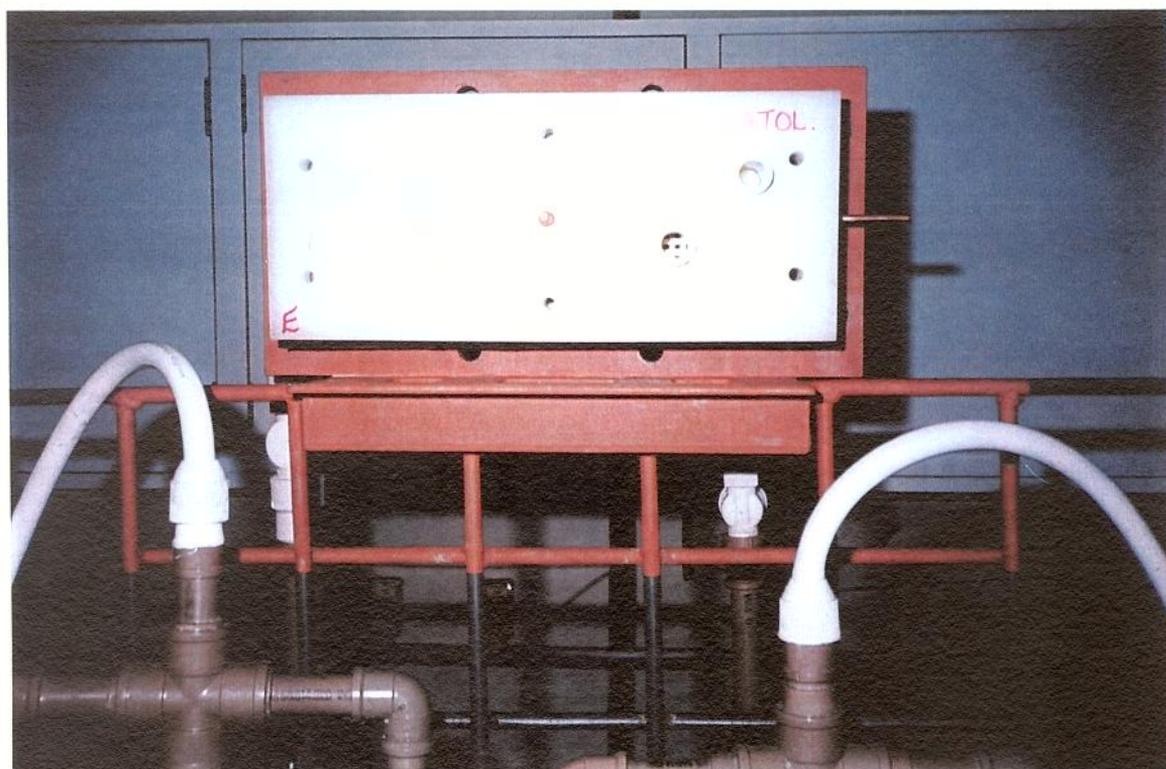


FIGURA 15 - Anodo de aço inoxidável (entrada da célula).

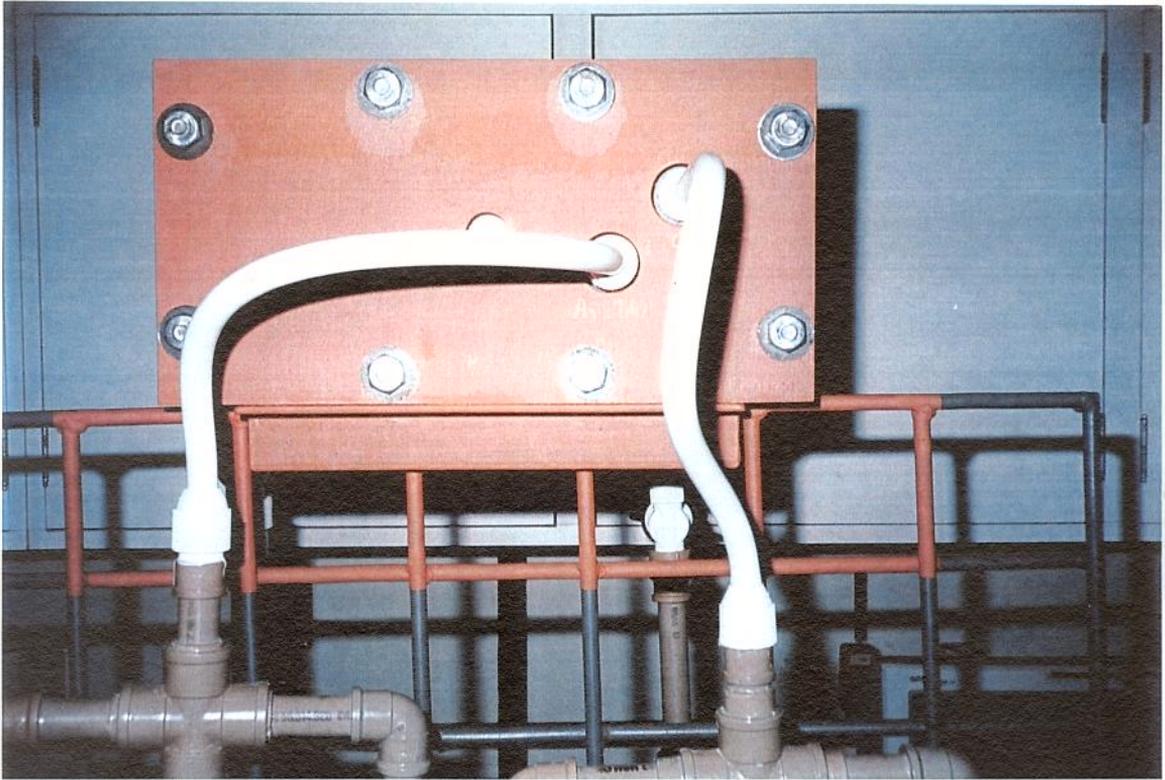


FIGURA 16 - Montagem final com tubulação de entrada.

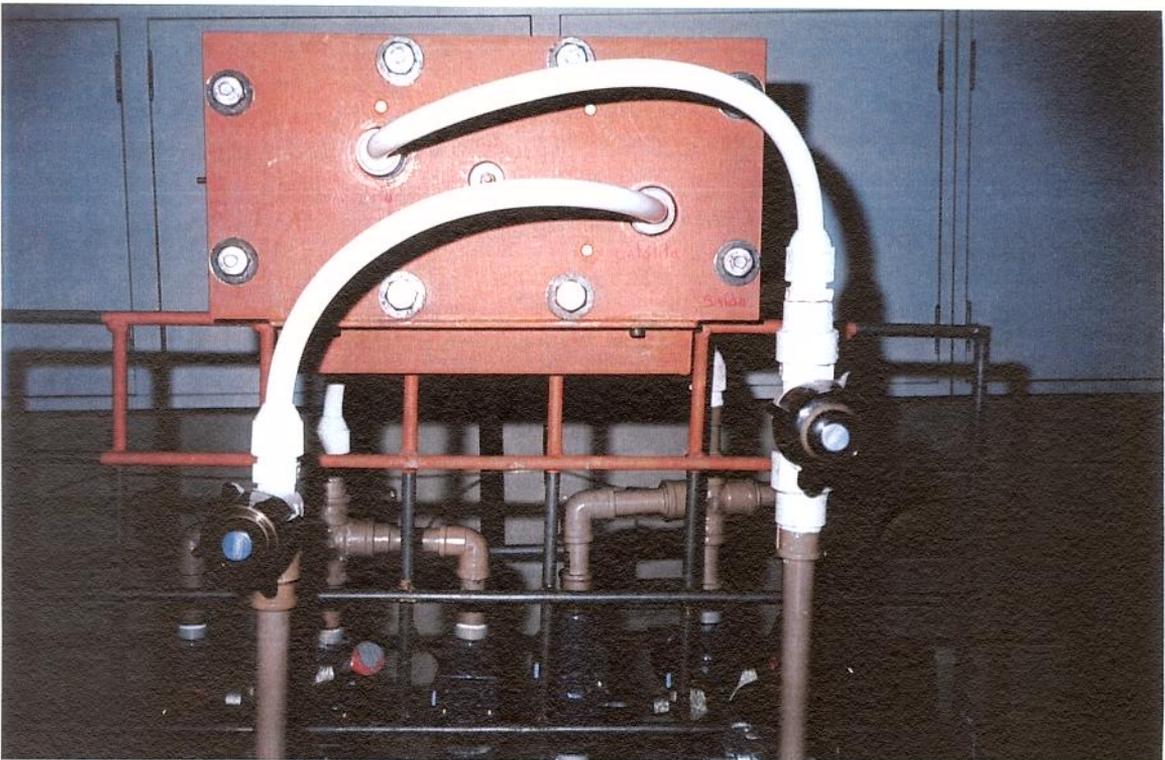


FIGURA 17 - Montagem final com tubulação de saída.

A vista frontal da célula eletrolítica é mostrada na FIG. 18, onde podem ser observados os medidores de vazão (rotâmetros) e as bombas hidráulicas. Na parte posterior, localizam-se os reservatórios de católito (à direita) e de anólito (à esquerda). No topo, a célula possui um recipiente de *Teflon*<sup>®</sup>, o qual era preenchido com KCl saturado e tinha função de suporte para o eletrodo de referência.

Na FIG. 19 é mostrada a vista geral da célula eletrolítica, na qual o conjunto pode ser observado em funcionamento no Laboratório de Tratamento de Superfícies (DEMA - FEM - UNICAMP), onde foram realizados todos os experimentos. O equipamento opera conectado ao potenciostato da EG&G PARC, que pode ser visto ao fundo.

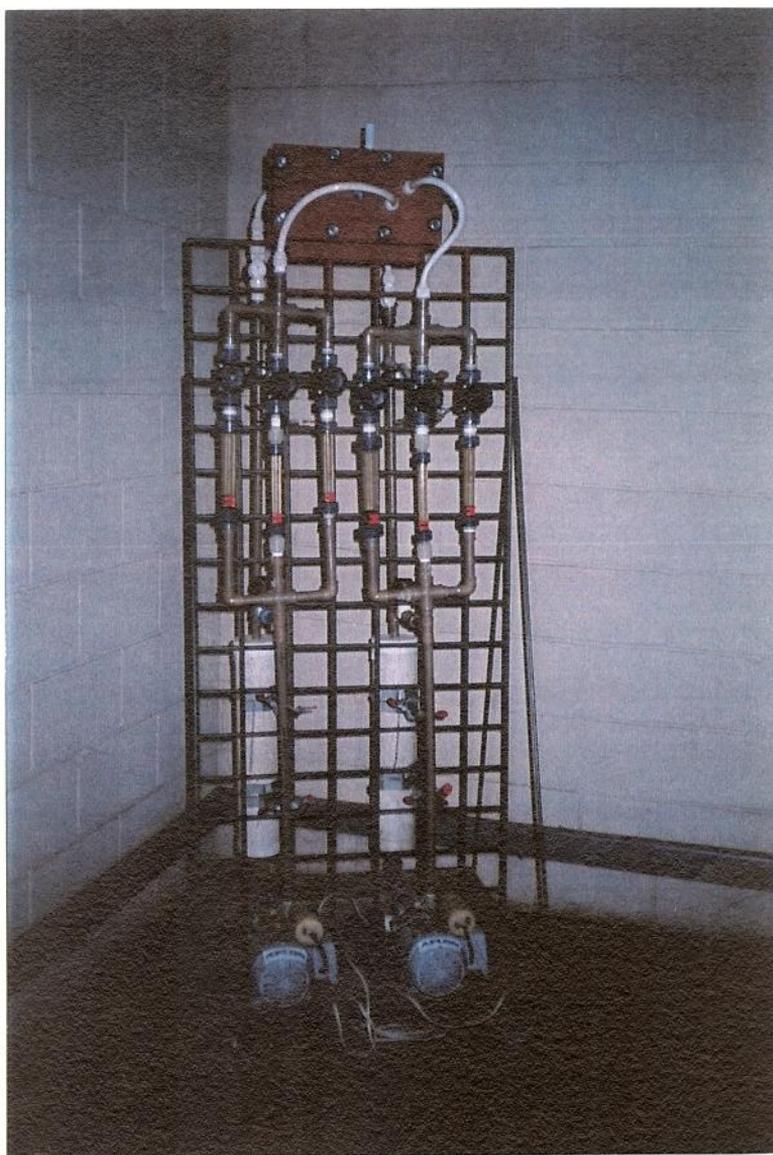


FIGURA 18 - Vista frontal do conjunto da célula.

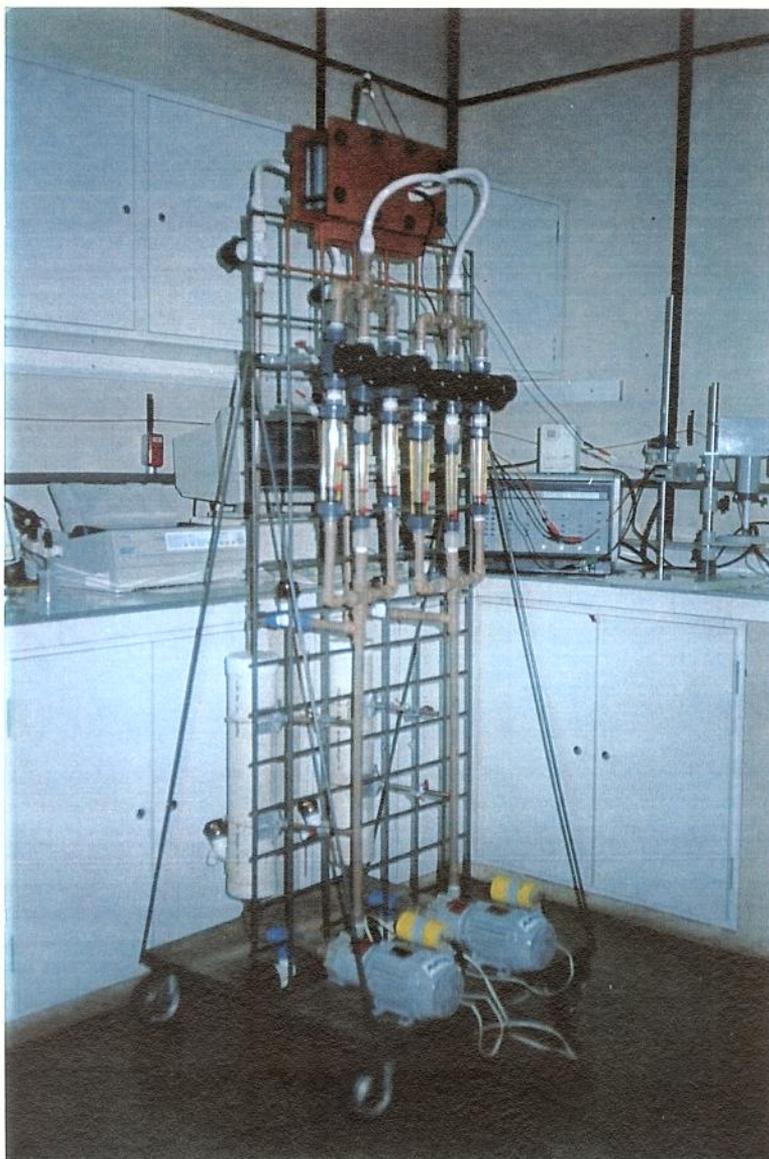


FIGURA 19 - Vista geral da célula em funcionamento.

A limpeza de todo o material utilizado, assim como da própria célula, foi feita conforme descrito no item anterior. A solução de trabalho também foi preparada com água destilada e deionizada, sendo que os reagentes utilizados eram os mesmos e apresentavam a mesma função anteriormente comentada. É importante lembrar que, neste caso, a solução devia apresentar uma condutividade satisfatória para a eficiência do processo [6]. A composição do anólito era de 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$ , sendo o volume preparado de 3,5 L. O católito, também com volume total de 3,5 L, continha a mesma composição do anólito, acrescida de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , para que se pudesse obter a concentração inicial de 50 mg/L de  $\text{Pb}^{2+}$  em solução. Tanto o católito quanto o anólito recirculavam na célula, a vazão constante, durante um tempo determinado. As vazões utilizadas nos experimentos, para cada

uma das porosidades do catodo, foram de 60, 120 e 240 L/h, e o tempo de recirculação variou entre uma e quatro horas.

A técnica utilizada nesta fase foi a coulometria a potencial controlado, sendo que o potencial aplicado foi -0,8 V vs ESC, obtido no estudo anterior por voltametria hidrodinâmica e, no qual, a reação é controlada por transporte de massa.

#### 4.4.2 Análise das Amostras

As amostras, recolhidas em intervalos espaçados ao longo do tempo de recirculação, foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (AAS) com atomização em chama de ar-acetileno, por ser este o tipo de análise mais usado na determinação de traços de chumbo [6, 7] e, também recomendado pela Norma L5.111 da CETESB [8]. O comprimento de onda mais adequado, produzido por uma lâmpada de catodo ôco para análise de chumbo, é 217 nm [6].

O material utilizado para a preparação dos padrões de calibração e os frascos de polietileno, usados para recolher as amostras de solução, foram lavados com detergente, deixados em solução de ácido nítrico (10%) por uma hora e, então, enxaguados com água destilada e deionizada, para garantir a descontaminação por traços de metais e evitar erros de leitura por ação de interferentes.

A matriz utilizada, para leitura do branco e para diluição das amostras, tinha a mesma composição do anólito, para que eventuais erros por efeito de matriz pudessem ser minimizados. Os padrões, usados para calibração do equipamento, foram preparados a partir de uma solução de Titrisol, da *Merck* (solução aquosa de  $[Pb(NO_3)_2]$ ), que continha 1.000 mg/L de chumbo. A curva de calibração foi feita, para as amostras mais concentradas, com padrões de 1,0; 2,0 e 4,0 mg/L e, para as amostras mais diluídas, com padrões de 0,2; 0,4 e 1,0 mg/L. A leitura destes padrões, na calibração do equipamento, apresentaram uma relação linear.

## Referências Bibliográficas

- [1] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; et al. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1990. 443 p.
- [2] WANG, J. Reticulated Vitreous Carbon - A new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*. V. 26, nº 12, p. 1721 - 1726. 1981.
- [3] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon. for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 21, p 659 -666. 1991.
- [4] BOCKRIS, J. O'M.; BHARDWAJ, R. C.; TENNAKOON, C. L. K. Eletrochemistry of waste removal. Review. *Analyst*. V. 119, p. 781 - 789. 1994.
- [5] KALVODA, R. Analysis and removal of pollutants. In: KALVODA, R.; PARSONS, R. (Ed.) *Electrochemistry in research and development*. New York: Plenum Press, 1985. Section II: Electrochemistry and the environment. p. 103 - 120.
- [6] THOMPSON, K. C.; REYNOLDS, R. J. *Atomic absorption, fluorescence and flame emission spectroscopy - A practical approach*. London: Charles Griffin, 1978. 319 p.
- [7] WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim: VHC, 1985. 506 p.
- [8] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Água - Determinação de chumbo - Método da espectrofotometria de absorção atômica*; ( Norma L5.111), São Paulo, 1989.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 Introdução

Conforme mencionado anteriormente, o projeto de desenvolvimento da célula eletrolítica de remoção de chumbo foi executado em duas etapas distintas. Inicialmente procedeu-se o estudo da reação de redução do chumbo(II) sobre eletrodos rotatórios de platina e carbono vítreo monolítico, através da técnica de voltametria hidrodinâmica. Este estudo permitiu a obtenção dos parâmetros da reação de redução do chumbo(II), sob controle do transporte de massa em solução. A partir da faixa de potencial de redução obtida nestas condições foi possível selecionar o potencial a ser utilizado no funcionamento da célula eletrolítica.

Nesta segunda etapa, a solução contendo chumbo(II), foi processada na célula de recirculação tendo como variáveis a vazão do eletrólito e a porosidade do catodo de carbono vítreo reticulado (CVR). Este capítulo apresenta os resultados obtidos em cada fase, assim como as discussões realizadas a partir destes.

#### 5.2 O Estudo da Reação de Redução do Chumbo(II)

Através da técnica de voltametria hidrodinâmica, foi possível estudar a reação de redução do chumbo(II) sobre dois substratos diferentes. O eletrodo rotatório de platina foi utilizado por ser um material conhecido e de uso comum em ensaios eletroquímicos. Os resultados foram, então, confirmados com o uso do eletrodo rotatório de carbono vítreo monolítico.

Inicialmente os experimentos foram realizados sobre o eletrodo rotatório de platina, o qual foi utilizado em cinco velocidades de rotação, isto é, 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. As soluções continham 50, 500 ou 5.000 mg/L de chumbo(II), sendo que para cada concentração foram obtidos cinco voltamogramas devido a variação de velocidade do eletrodo girante. As sobreposições dos voltamogramas

referentes às concentrações de 50, 500 e 5.000 mg/L, são mostradas a seguir, respectivamente, em GRAF. 1, 2 e 3.

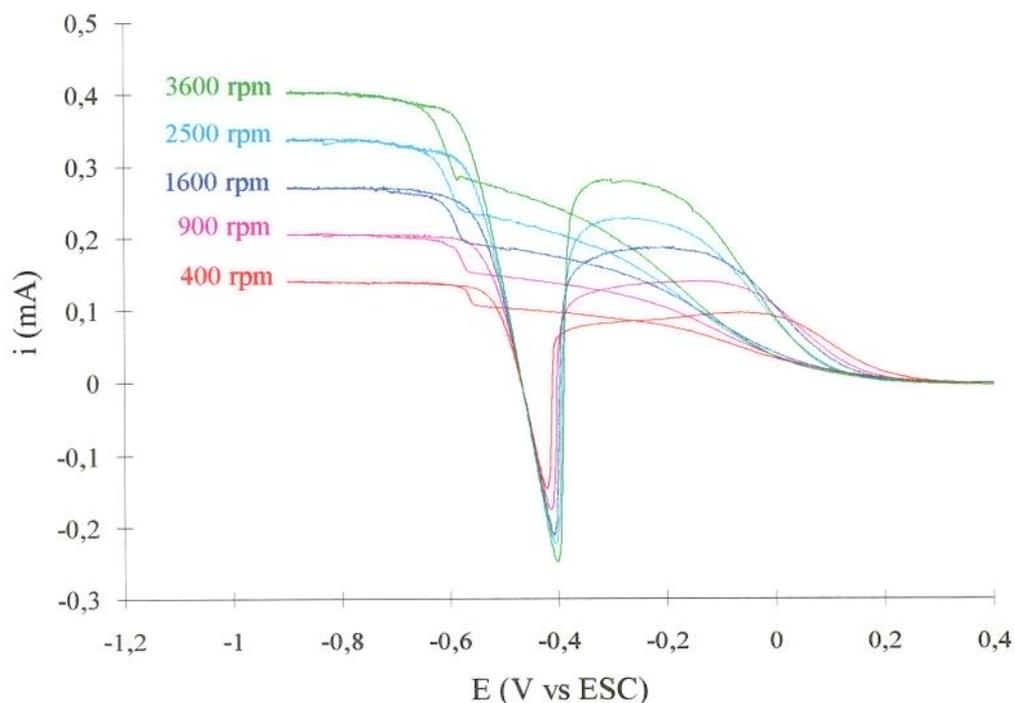


GRÁFICO 1 - Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,9 V vs ESC. Velocidade de varredura de 5 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico.

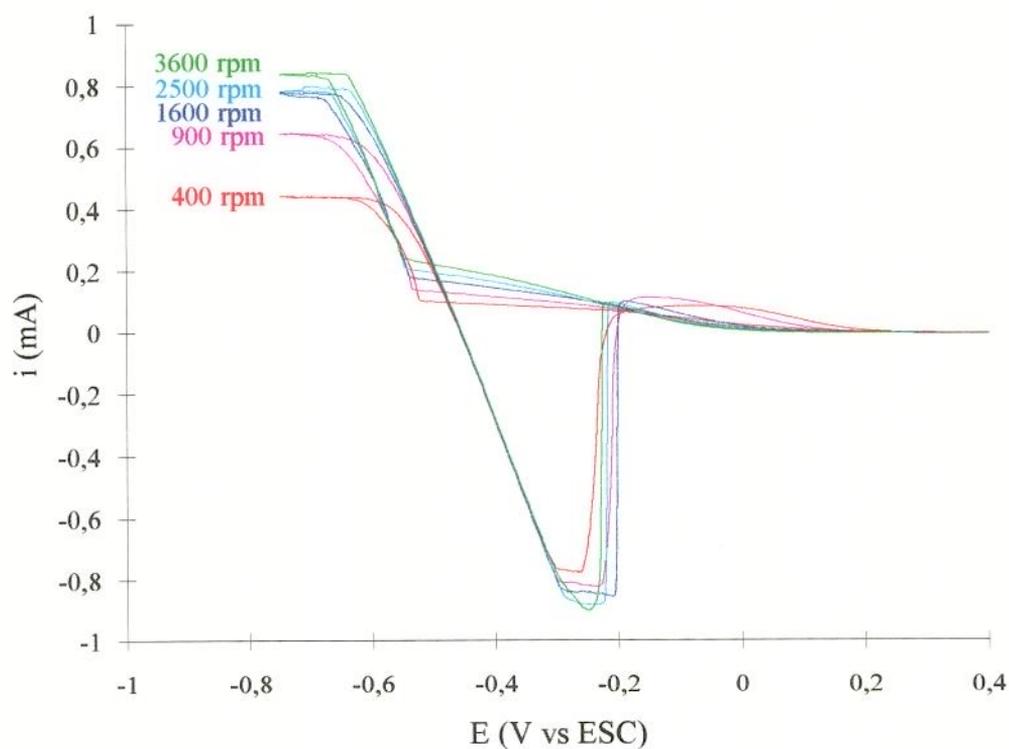


GRÁFICO 2 - Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 500 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,75 V vs ESC. Velocidade de varredura de 10 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico.

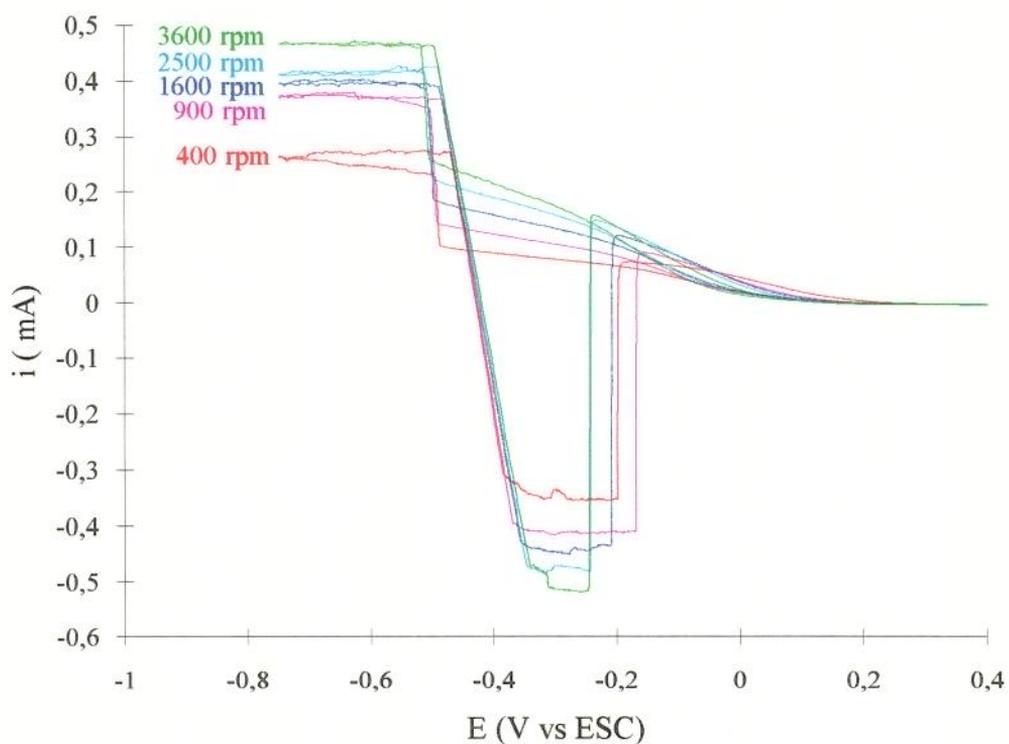


GRÁFICO 3 - Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 5.000 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,75 V vs ESC. Velocidade de varredura de 20 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico.

Como característica comum aos gráficos apresentados, podemos observar que a varredura de potencial iniciou em 0,4 V vs ESC na direção catódica. A corrente mantém-se praticamente nula até 0,2 V vs ESC e, a partir deste potencial, começa a aumentar mostrando os primeiros sinais de início da reação de redução. A seguir, observa-se a formação do primeiro patamar onde a corrente atinge um limite, cujo valor muda com a velocidade de rotação do eletrodo. Este fato caracteriza um processo controlado por transporte de massa. Mais adiante a corrente aumenta novamente para dar origem a um novo patamar de corrente limite. A varredura foi, então, revertida para a direção anódica. A corrente catódica na varredura reversa, após o segundo patamar de corrente limite, mostrou-se maior que a da varredura direta, evidenciando um processo tridimensional de nucleação e crescimento [1]. Ainda na varredura reversa, após o segundo patamar, observa-se um pico de dissolução, que não ocorre após o primeiro patamar. Isto pode ser uma evidência de que a nucleação do filme de chumbo apenas acontece após a segunda onda de redução. A primeira onda de redução pode estar dando origem a uma espécie reduzida intermediária. A hipótese mais provável seria que a reação de redução do chumbo(II) se realiza em duas etapas:  $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(I)}$  e  $\text{Pb(I)} \rightarrow \text{Pb}$ . Porém, o mais provável é que no primeiro patamar tenhamos  $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(I)}$  e no segundo patamar, além de ocorrer  $\text{Pb(I)} \rightarrow \text{Pb}$ , teríamos também  $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(I)}$ , devido ao alto sobrepotencial [2]. A sobreposição de processos de redução dificulta outras análises de caráter cinético.

Para os ensaios realizados sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo foram utilizadas soluções contendo 50 mg/L de chumbo(II). As velocidades de rotação deste eletrodo foram as mesmas usadas nos experimentos sobre o eletrodo rotatório de platina, isto é, 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm. Portanto foram obtidos cinco voltamogramas, cuja sobreposição é mostrada no GRAF. 4.

Estes voltamogramas apresentaram apenas um patamar de corrente limite. Esta diferença, ocorrida com a mudança de substrato, se deve, provavelmente, a um aumento da velocidade de reação da etapa de redução de  $\text{Pb(II)}$  para  $\text{Pb(I)}$ , tornando impossível sua visualização nos gráficos. Entretanto, comparando-se as curvas obtidas, sobre a platina e o carbono vítreo, para a concentração de 50 mg/L de chumbo(II), o valor de potencial encontrado para o pico de dissolução é o mesmo, ou seja, -0,4 V vs ESC.

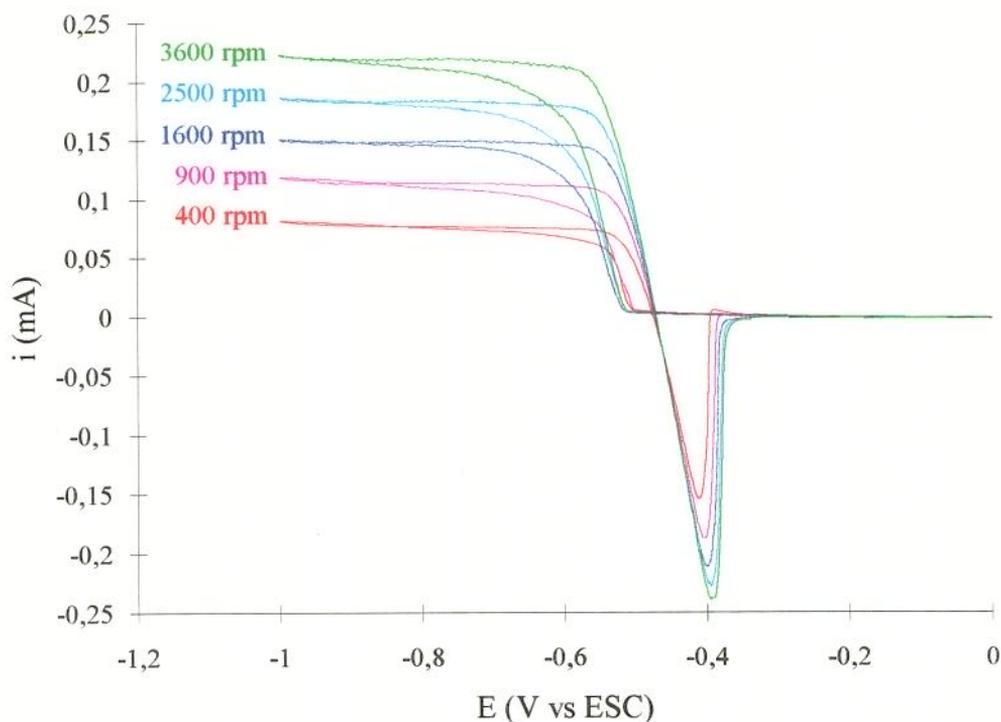


GRÁFICO 4 - Voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,8 V vs ESC. Velocidade de varredura de 2 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo indicadas no gráfico.

O objetivo deste estudo preliminar da reação de redução do chumbo(II) foi encontrar a faixa de potencial, na qual esta reação é controlada pela velocidade do transporte de massa. Para comprovar este fato, foram feitos alguns testes indicados na literatura [2, 3]. Como forma de comparar os resultados encontrados, para os dois substratos, todos estes testes foram realizados a partir dos dados obtidos para a solução com 50 mg/L de chumbo(II), principalmente por ser esta, também, a concentração inicial de chumbo nas soluções a serem ensaiadas na célula eletrolítica de remoção deste metal.

Primeiramente, foi testada a relação entre a densidade de corrente limite ( $I_L$ ) e a velocidade de rotação do eletrodo, conforme sugere a equação de Levich. Seguindo o comportamento previsto por esta expressão, os valores de ( $I_L$ ) vs  $f^{1/2}$ , plotados para os dois substratos, geraram retas que passam próximas à origem e, portanto, indicam a ocorrência de processo controlado por transporte de massa. Para o caso da reação de redução de chumbo(II), realizada sobre o eletrodo de platina, estes gráficos foram feitos a partir dos valores de corrente limite obtidos nos dois patamares observados nos voltamogramas. O GRAF. 5 mostra as retas de Levich para os patamares obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina e o GRAF 6 para o patamar obtido sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo.

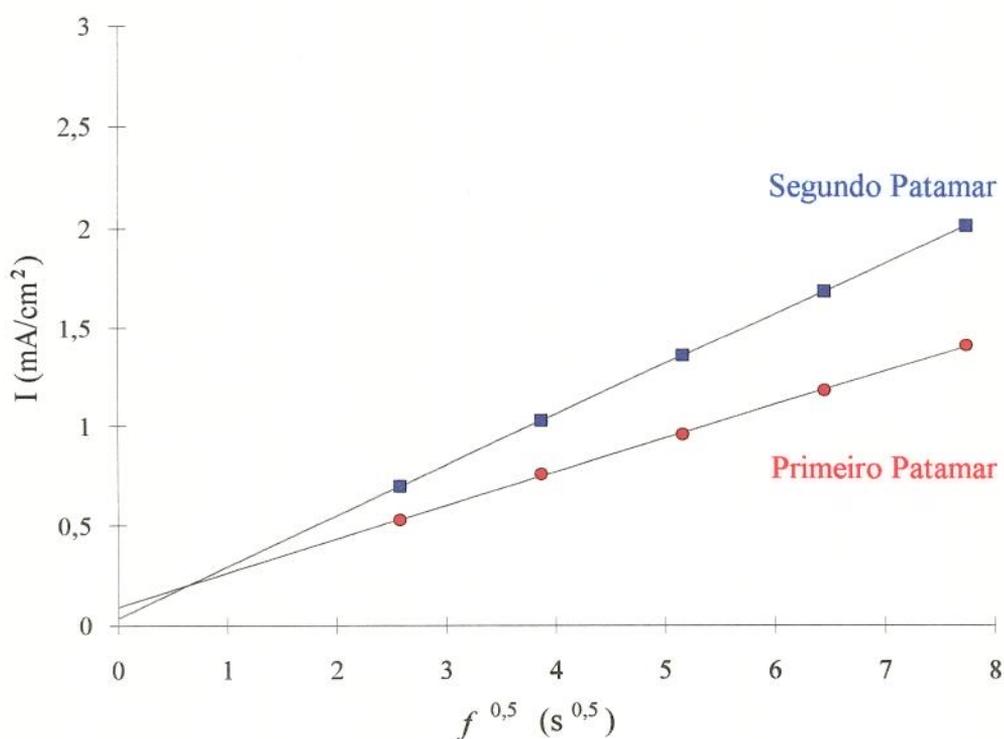


GRÁFICO 5 - ( $I_L$  vs  $f^{1/2}$ ) obtidos para o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,9 V vs ESC. Velocidade de varredura de 5 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm.

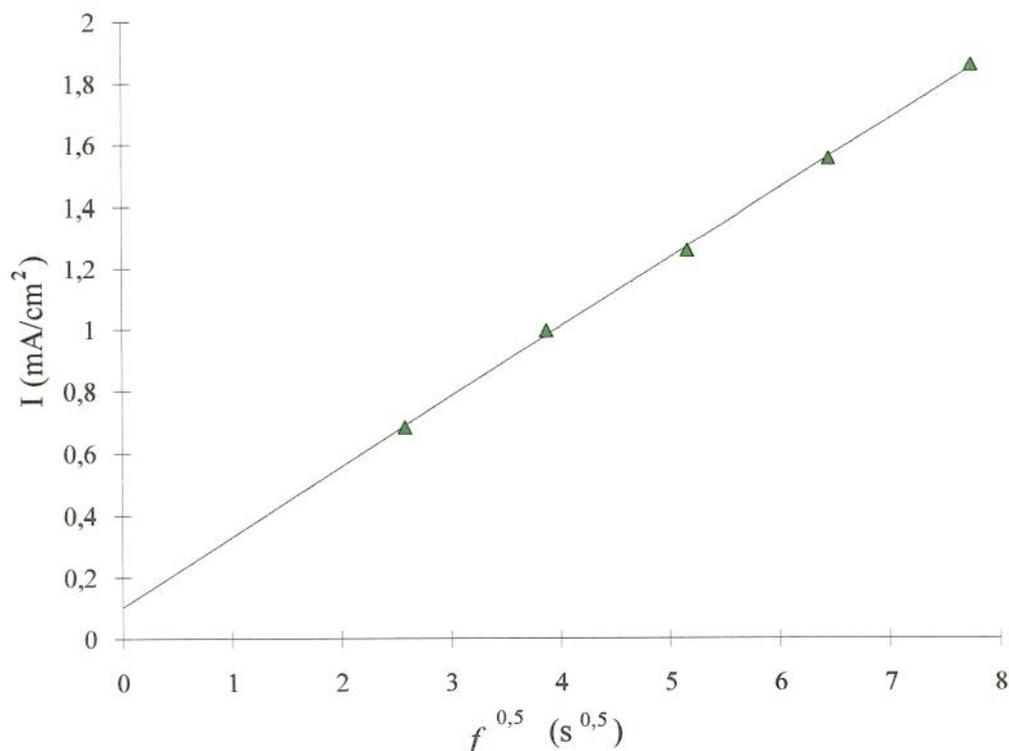


GRÁFICO 6 - ( $I_L$  vs  $f^{1/2}$ ) obtido para o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial aplicada de 0,4 a -0,8 V vs ESC. Velocidade de varredura de 2 mV/s. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm.

Conforme indicado pela expressão (3.6), derivada da equação de Nernst, também foram plotados os valores do inverso da densidade de corrente ( $I^{-1}$ ) em função de  $f^{-1/2}$ , apresentando, para os dois substratos, uma relação linear em uma ampla faixa de potencial antecedente aos patamares de corrente limite, na região de varredura catódica.

Para os dados obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina, este teste foi feito tanto para os valores de potencial próximos ao primeiro patamar de corrente limite, na faixa entre -0,4 e -0,55 V vs ESC (GRAF. 7), quanto para os valores da proximidade com o segundo patamar, entre -0,57 e -0,7 V vs ESC (GRAF. 8). As inclinações médias encontradas foram, respectivamente, de 3,4 e 4,6  $\text{cm}^2\text{s}^{1/2}/\text{mA}$ .

Os valores de potencial utilizados, no caso do eletrodo de carbono vítreo, estavam na faixa de -0,58 a -0,7 V vs ESC (GRAF. 9), e a inclinação média calculada foi de  $4,1 \text{ cm}^2\text{s}^{1/2}/\text{mA}$ . Portanto, os valores da inclinação obtidos para o eletrodo de carbono vítreo, e para o eletrodo de platina (segundo patamar), são semelhantes, sendo a reação, nestas regiões, controlada pela velocidade do transporte de massa.

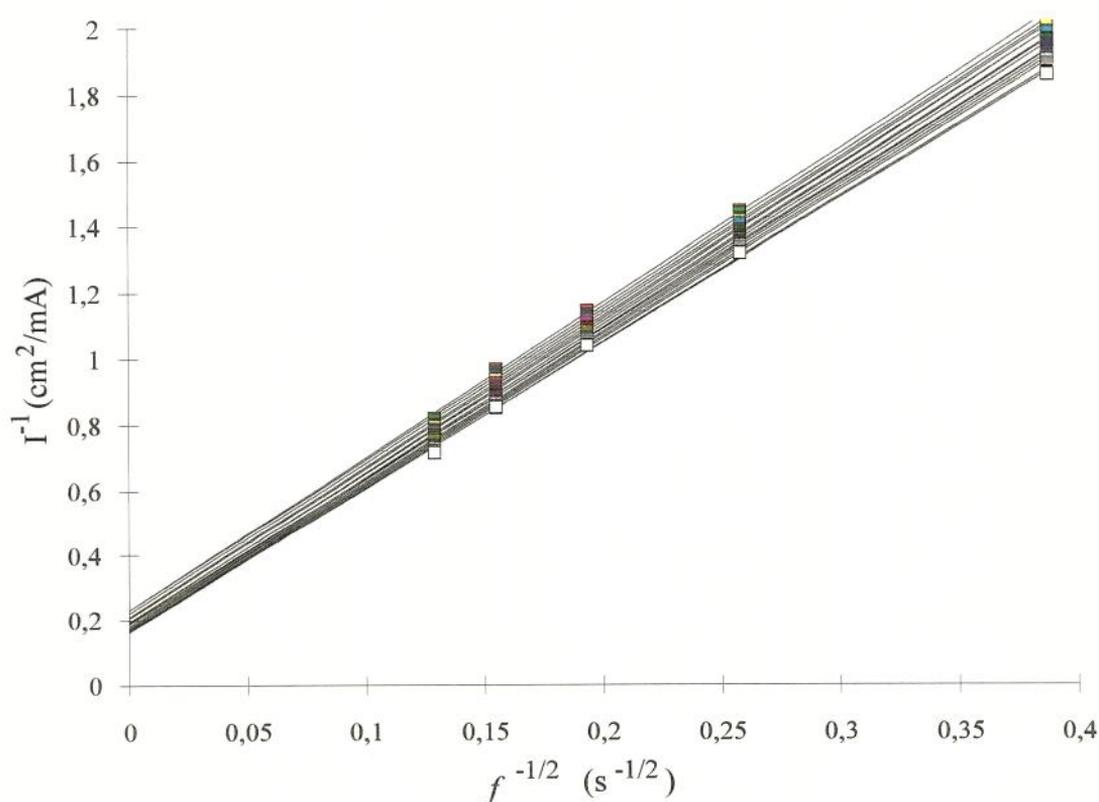


GRÁFICO 7 - ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao primeiro patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,4 a -0,55 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm.

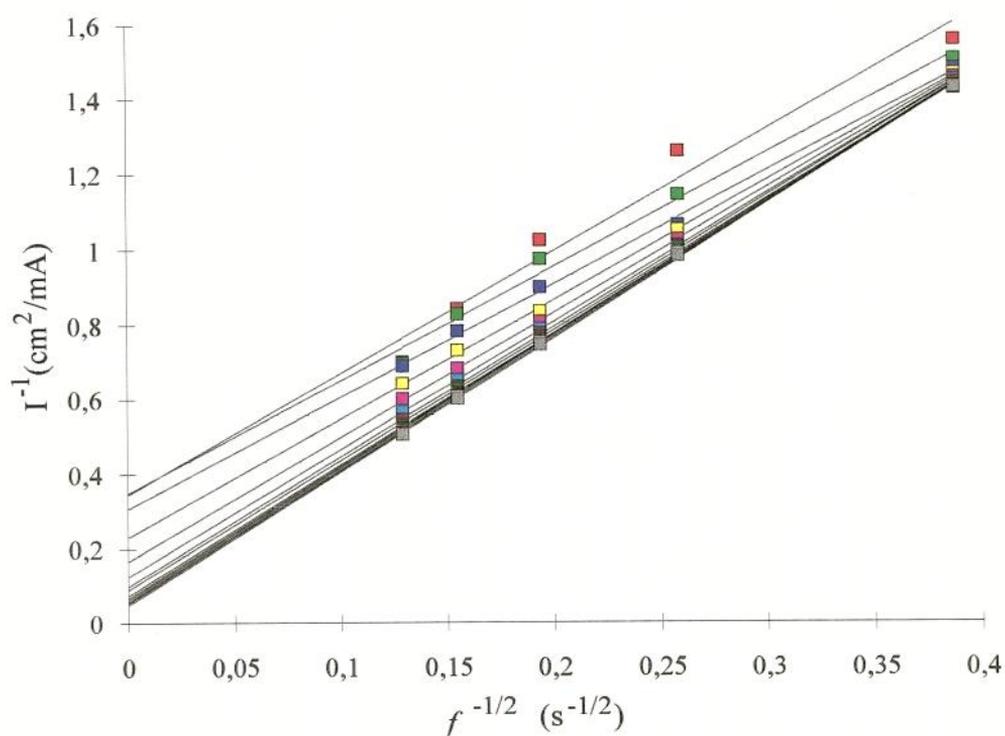


GRÁFICO 8 - ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao segundo patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,57 a -0,7 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm.

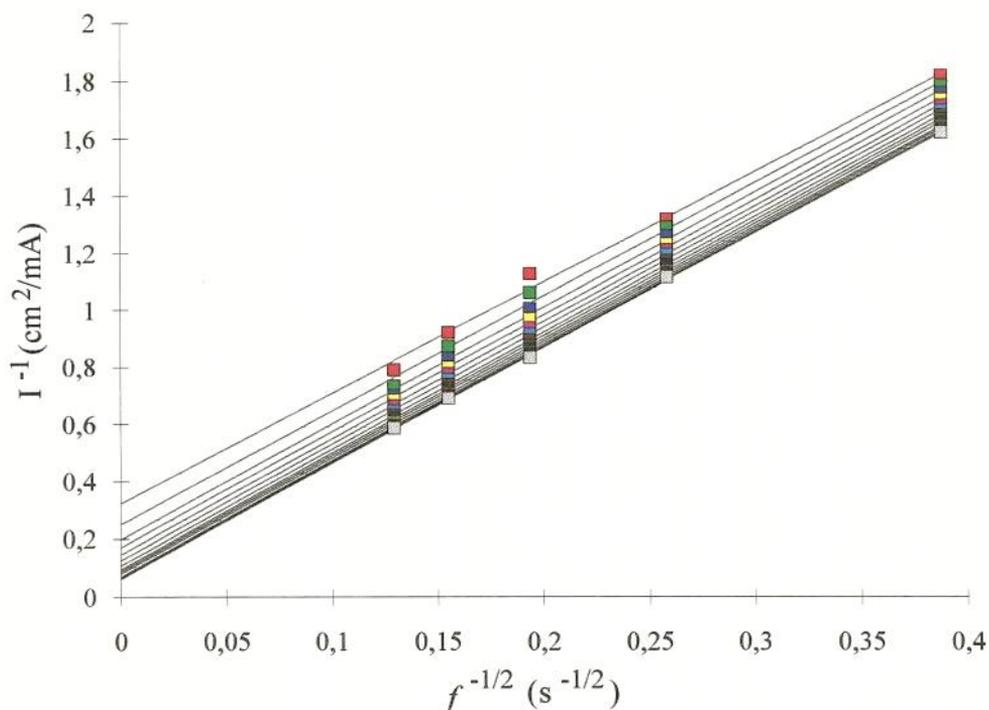


GRÁFICO 9 - ( $I^{-1}$  vs  $f^{1/2}$ ) encontrados para a região próxima ao patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,58 a -0,7 V vs ESC. Velocidades de rotação do eletrodo de 400, 900, 1.600, 2.500 e 3.600 rpm.

As retas obtidas nos três últimos gráficos foram extrapoladas para  $\omega = \infty$ , isto é, para  $f^{-1/2} = \text{zero}$ , como forma de encontrar os valores das correntes estacionárias de redução ( $I_\infty$ ) controladas pela troca de elétrons. O logaritmo destas correntes foram plotados em função do potencial, sendo também, calculada a melhor reta gerada pelos pontos experimentais.

Os gráficos obtidos são mostrados a seguir, sendo os GRAF. 10 e 11 para o eletrodo de platina, correspondentes, respectivamente, às regiões próximas ao primeiro e ao segundo patamar de corrente limite, e o GRAF. 12 para o eletrodo de carbono vítreo.

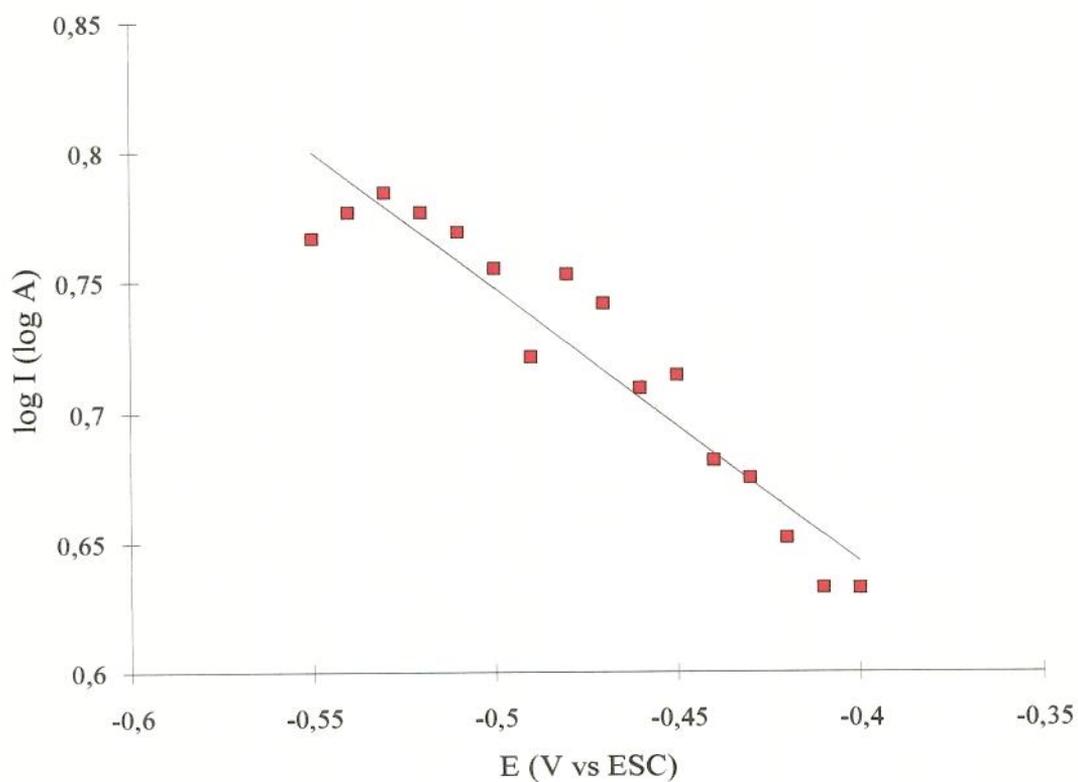


GRÁFICO 10 - ( $\log I_{\infty}$  vs E) encontrados para a região próxima ao primeiro patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,4 a -0,55 V vs ESC.

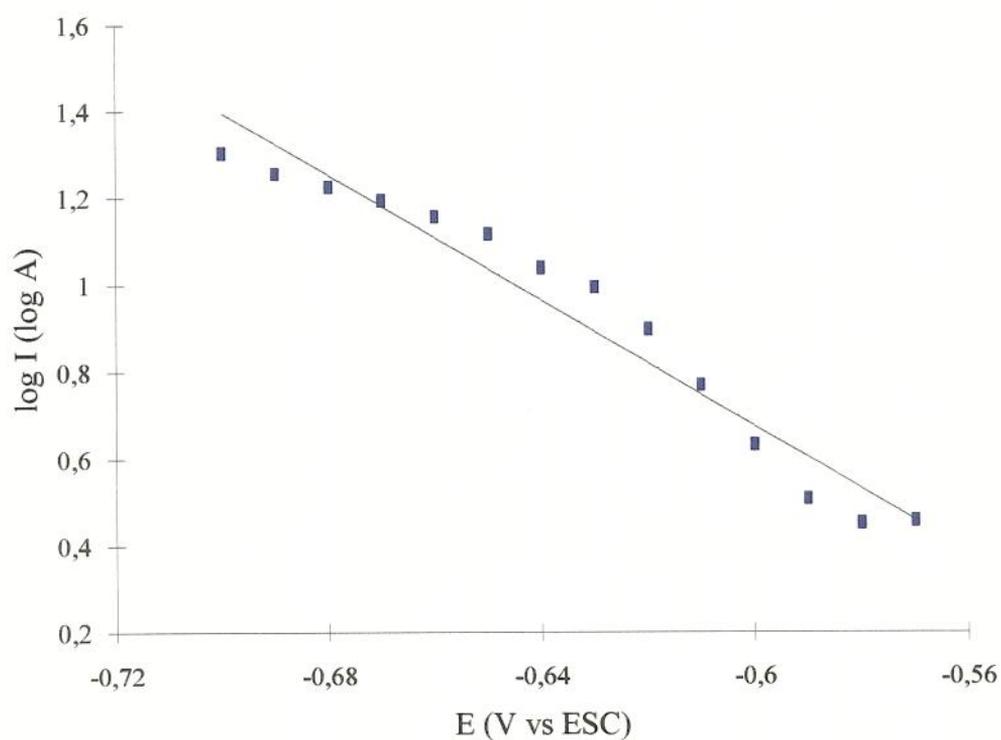


GRÁFICO 11 - ( $\log I_{\infty}$  vs E) encontrados para a região próxima ao segundo patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de platina. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,57 a -0,7 V vs ESC.

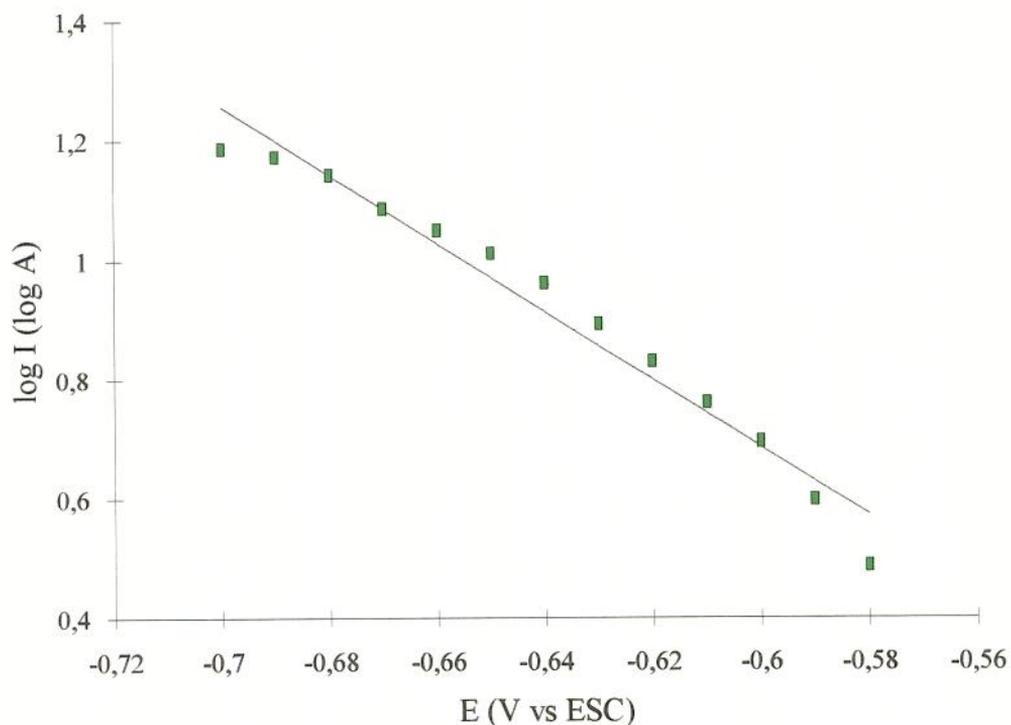


GRÁFICO 12 - ( $\log I_{\infty}$  vs E) encontrados para a região próxima ao patamar dos voltamogramas obtidos sobre o eletrodo rotatório de carbono vítreo. Concentração de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Faixa de potencial selecionada de -0,58 a -0,7 V vs ESC.

A partir dos resultados dos testes realizados, foi possível concluir que a reação de redução do chumbo(II) é, realmente, controlada pela velocidade do transporte de massa em uma ampla faixa de potencial que antecede o patamar de corrente limite, assim como para a região em que esta corrente ocorre. Sendo assim, a aplicação de um potencial escolhido nesta faixa, torna viável o funcionamento da célula eletrolítica de remoção de chumbo. Para obter a melhor eficiência do processo, este potencial foi selecionado na região de corrente limite. O valor utilizado nos ensaios da célula eletrolítica foi de -0,8 V vs ESC.

### 5.3 Análise da Eficiência na Remoção Eletrolítica do Chumbo(II)

Utilizando-se a técnica de coulometria a potencial controlado, foram realizados os ensaios na célula eletrolítica aplicando-se o potencial de  $-0,8$  V vs ESC. Além deste parâmetro de entrada, ao utilizar-se este método, é necessário fornecer o tempo de duração do experimento. As curvas obtidas são, portanto, de corrente em função do tempo.

O católito utilizado nos experimentos continha, inicialmente,  $50$  mg/L de chumbo(II), sendo recirculado continuamente, à vazão constante, durante o tempo pré-estabelecido. Foram realizados doze ensaios, combinando as vazões do eletrólito ( $60$ ,  $120$  e  $240$  L/h) e as porosidades do catodo ( $20$ ,  $45$ ,  $60$  e  $80$  ppi). As amostras de católito eram colhidas em intervalos de tempo, do início ao fim do experimento, para serem analisadas por AAS. Nesta análise, as concentrações finais de chumbo(II) em solução apresentaram, para a maioria dos ensaios,  $0,1$  mg/L de chumbo. Os valores de concentração em função do tempo de recirculação, obtidos pela análise das amostras são mostrados no ANEXO A.

As curvas de concentração normalizada em função do tempo de recirculação são mostradas a seguir, primeiramente agrupadas pelas vazões de  $60$ ,  $120$  e  $240$  L/h, respectivamente em GRAF. 13, 14 e 15, e posteriormente, agrupadas pelas porosidades de  $20$ ,  $45$ ,  $60$  e  $80$  ppi, respectivamente em GRAF. 16, 17, 18 e 19.

Nestes gráficos, de concentração normalizada em função do tempo de recirculação, fica claro que o número de poros por polegada linear do catodo é um parâmetro importante na eficiência do processo de remoção de chumbo(II). A medida que a porosidade aumenta, temos um aumento da área física disponível para a reação de redução e, como resultado, a remoção torna-se mais eficiente. Comparando-se os extremos de porosidade, por exemplo para o caso da maior vazão, a esponja de  $80$  ppi faz em, aproximadamente,  $20$  minutos o mesmo trabalho que a de  $20$  ppi faz em  $120$  minutos, atingindo a concentração final de chumbo(II) em solução de  $0,1$  mg/L.

A vazão do eletrólito também mostrou-se uma variável importante. Nos gráficos de concentração normalizada em função do tempo, fica evidente a influência deste parâmetro. Nestes, podemos observar que quanto maior a vazão, maior a eficiência da célula na remoção do chumbo desta solução.

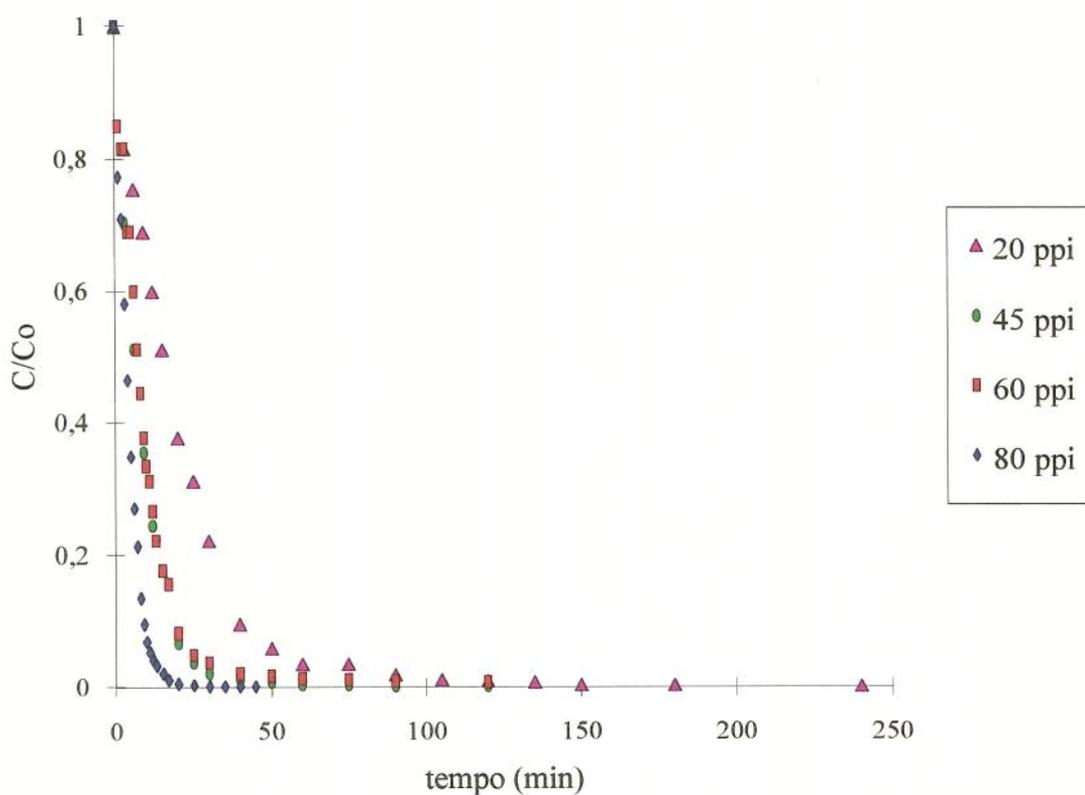


GRÁFICO 13 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 60 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

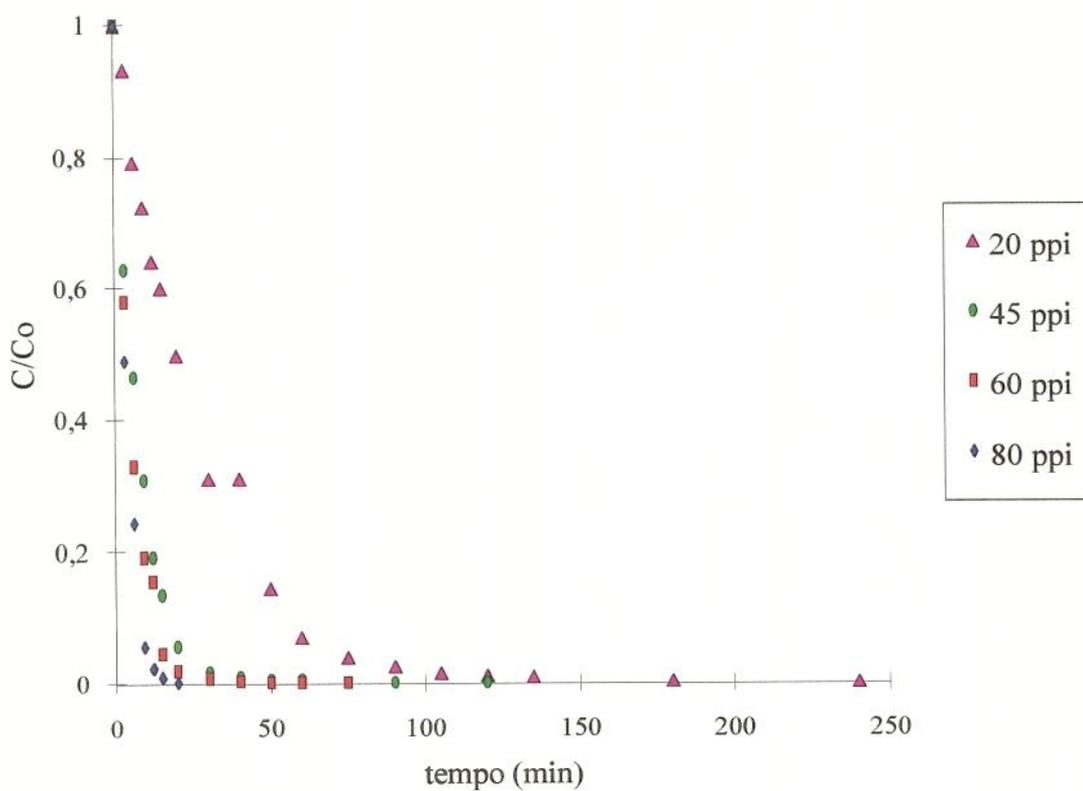


GRÁFICO 14 - Concentração normalizada ( $C/Co$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 120 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $NaNO_3$  e 0,5 M de  $H_3BO_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

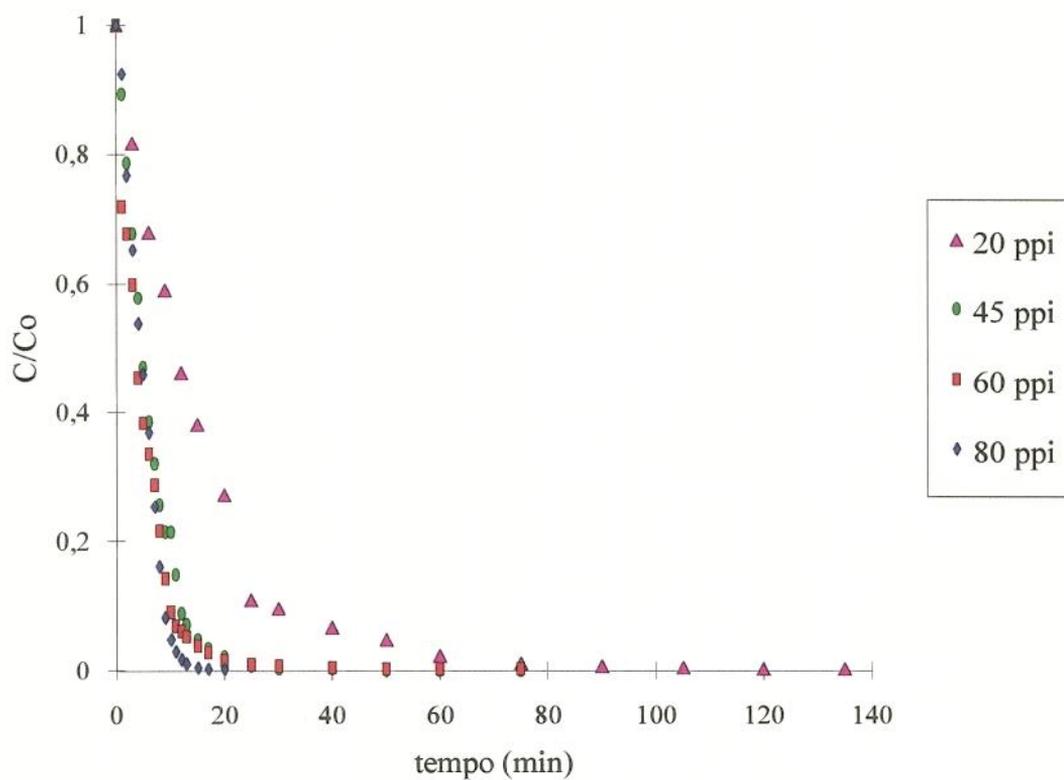


GRÁFICO 15 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a vazão de 240 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

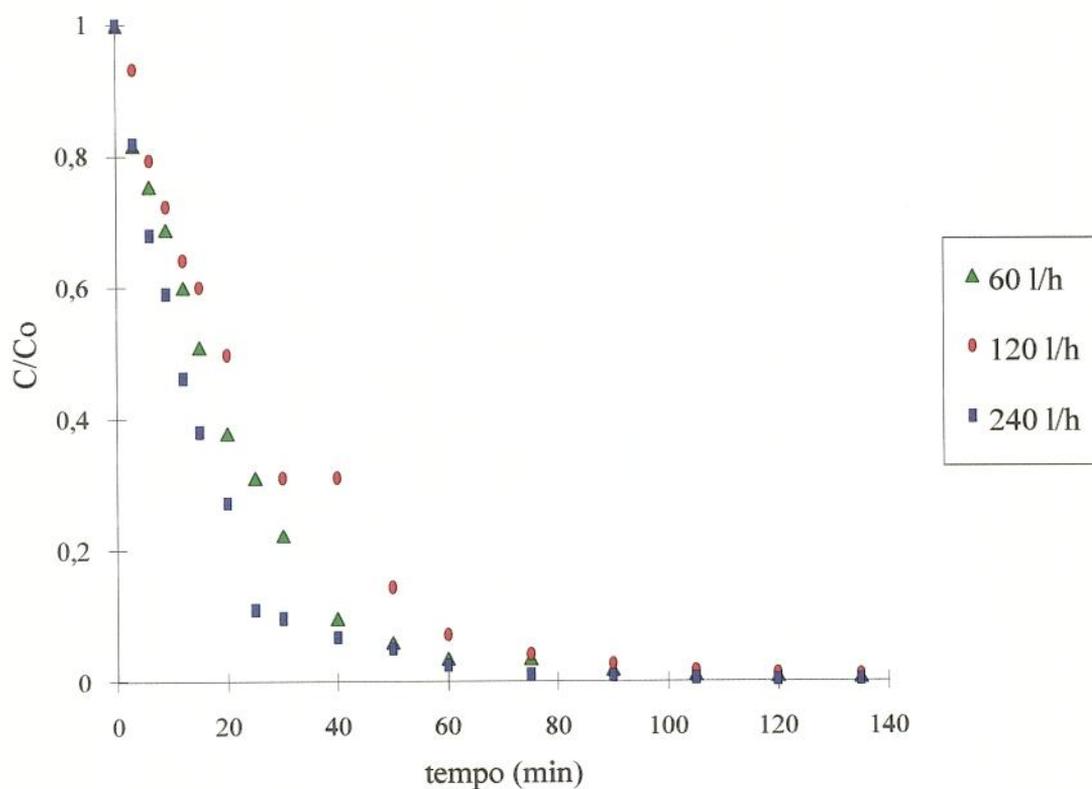


GRÁFICO 16 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 20 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

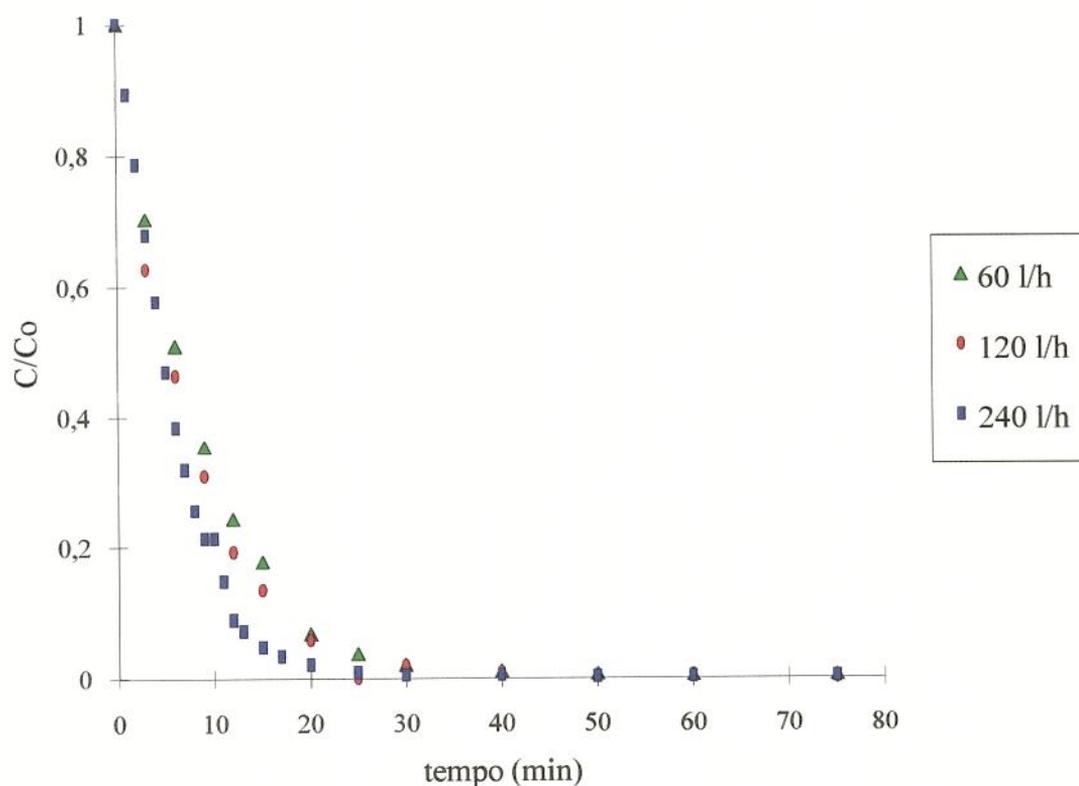


GRÁFICO 17 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 45 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

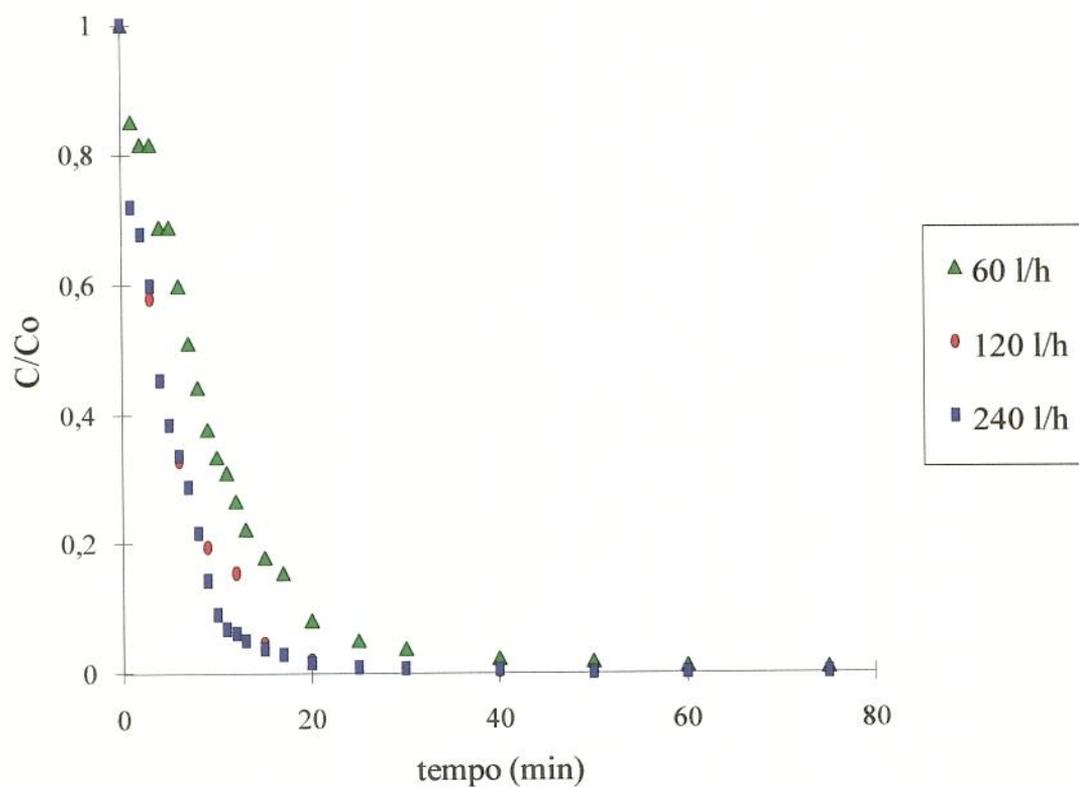


GRÁFICO 18 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 60 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

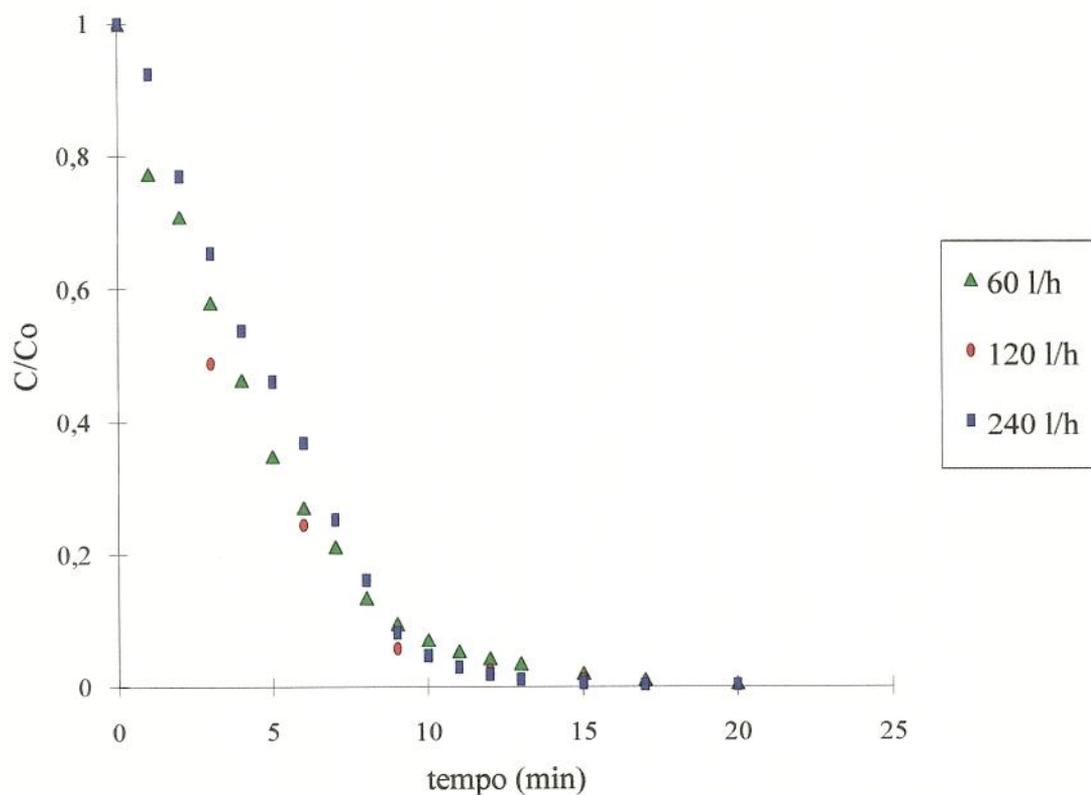


GRÁFICO 19 - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) em função do tempo, obtida para a porosidade de 80 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

Os gráficos de concentração normalizada em função do tempo apresentaram um decrescimento, aparentemente exponencial, de acordo com o previsto na equação (3.11) e, portanto, foram refeitos na forma de  $\ln(C/Co)$  vs tempo. A expectativa de linearidade não se confirmou para todo o tempo do experimento. A parte final, quando a porção mais significativa de chumbo(II) já foi retirada, foge àquele comportamento. Portanto, esta análise foi limitada a 30 minutos de experimento, tempo a partir do qual a curva tende assintoticamente a uma reta, para a maior parte dos experimentos. Os gráficos de  $\ln(C/Co)$  vs tempo obtidos, são mostrados agrupados pelas vazões de 60, 120 e 240 L/h, respectivamente em GRAF. 20, 21 e 22, e pelas porosidades de 20, 45, 60 e 80 ppi, respectivamente em GRAF 23, 24, 25 e 26.

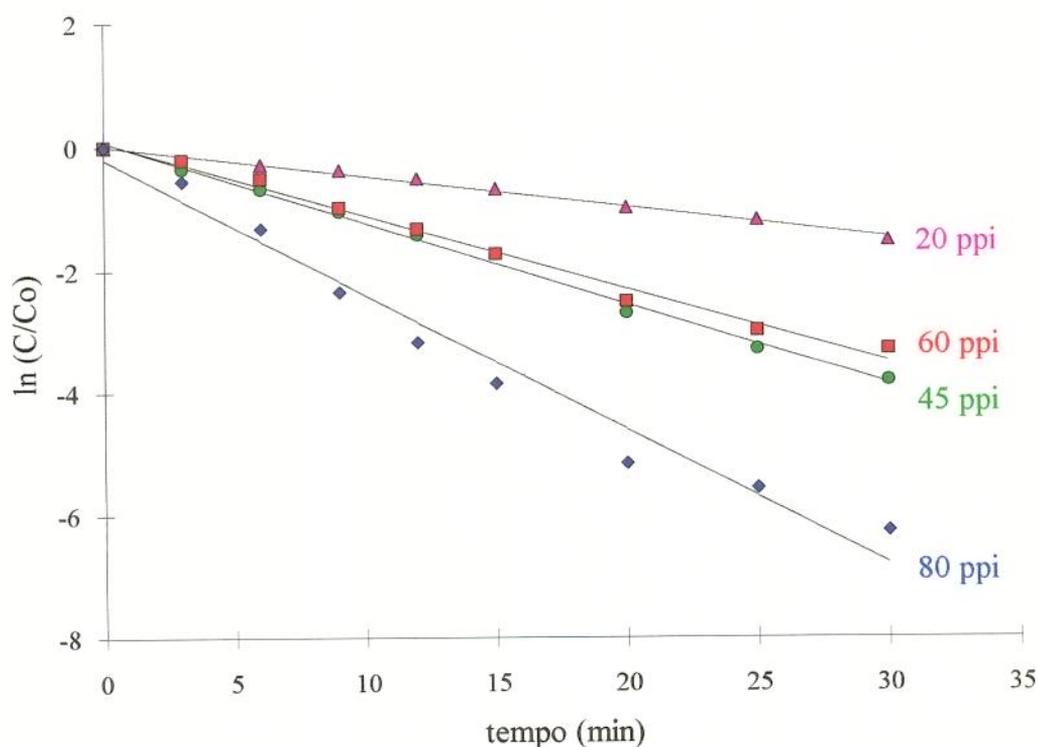


GRÁFICO 20 -  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a vazão de 60 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

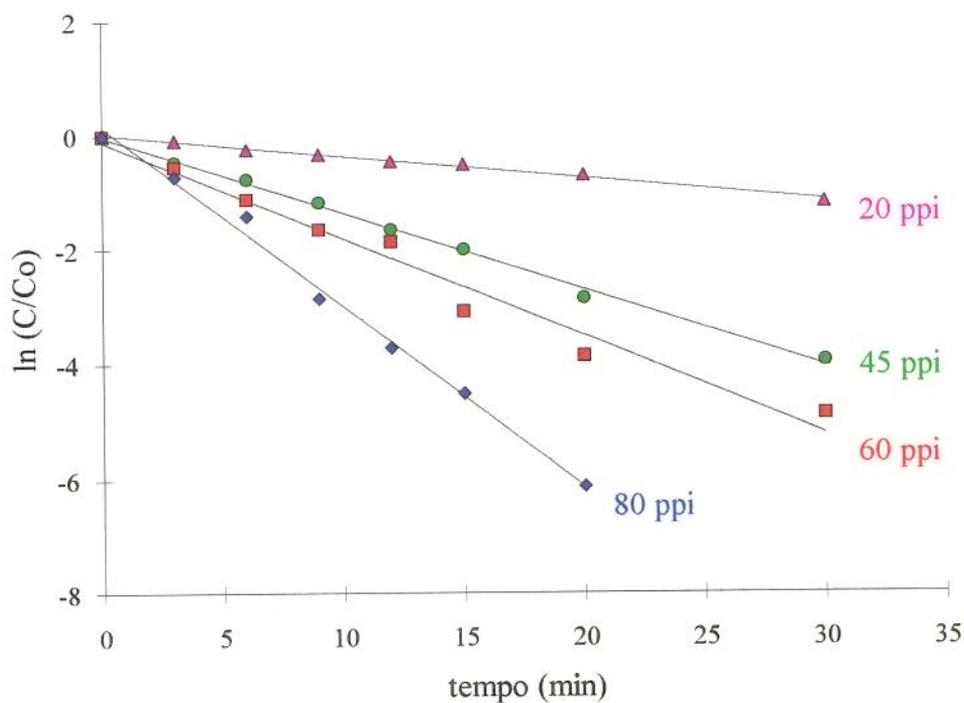


GRÁFICO 21 -  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a vazão de 120 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

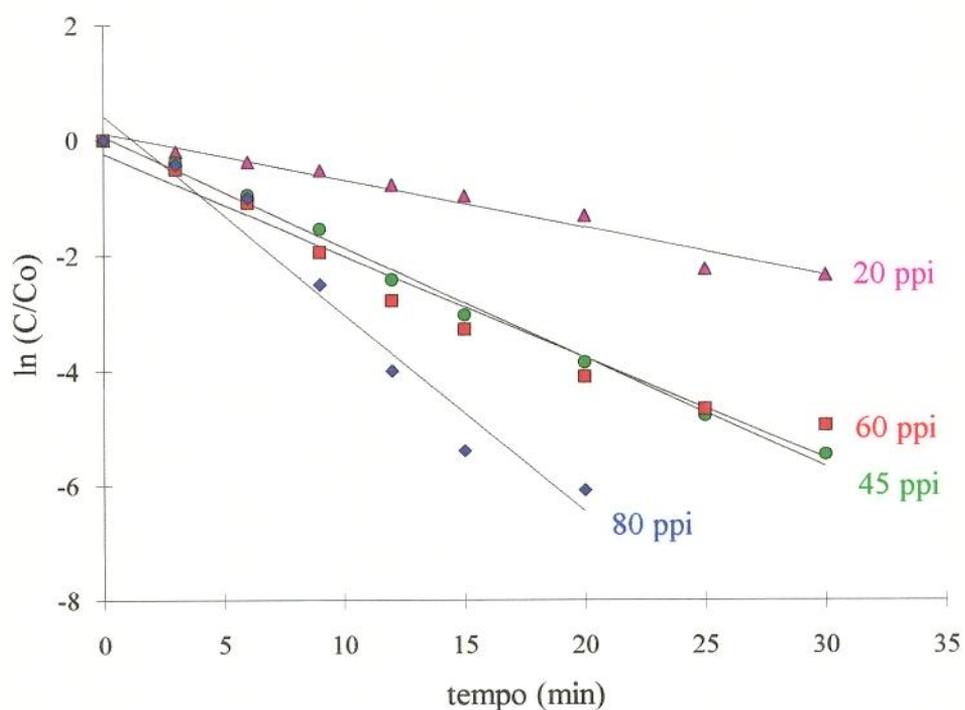


GRÁFICO 22 -  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a vazão de 240 L/h. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Porosidades do catodo mostradas no gráfico.

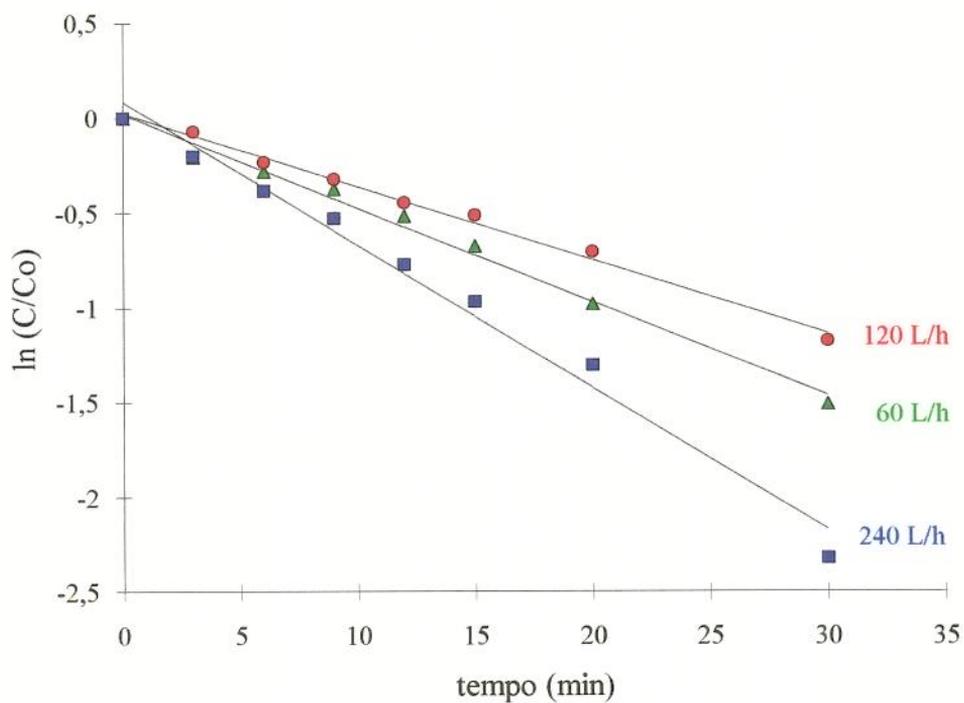


GRÁFICO 23 -  $\ln(C/Co)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 20 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

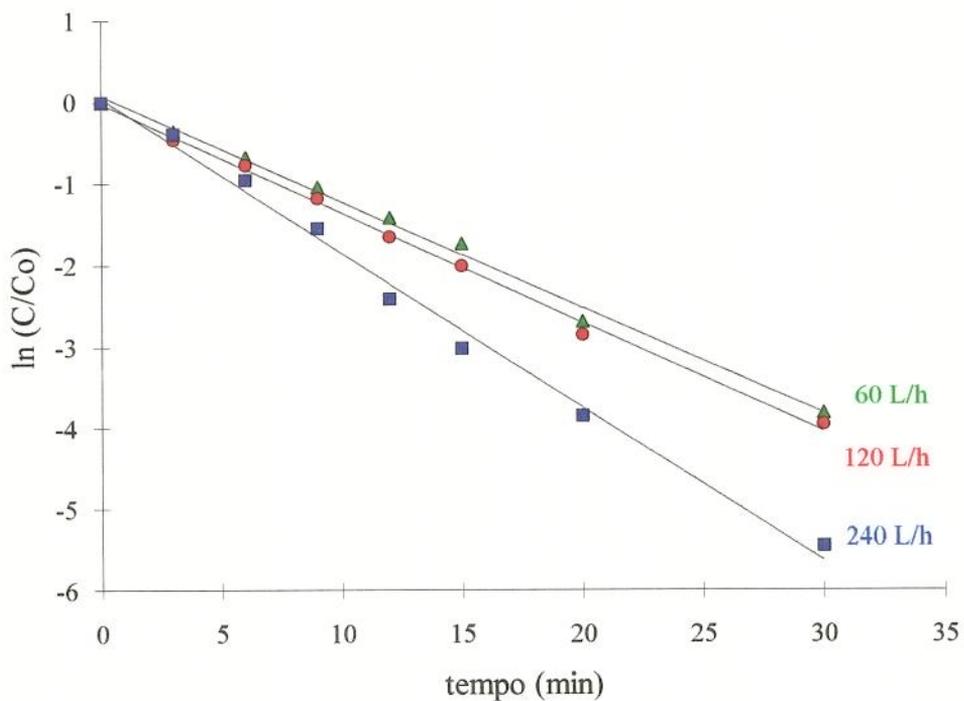


GRÁFICO 24 -  $\ln(C/C_0)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 45 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

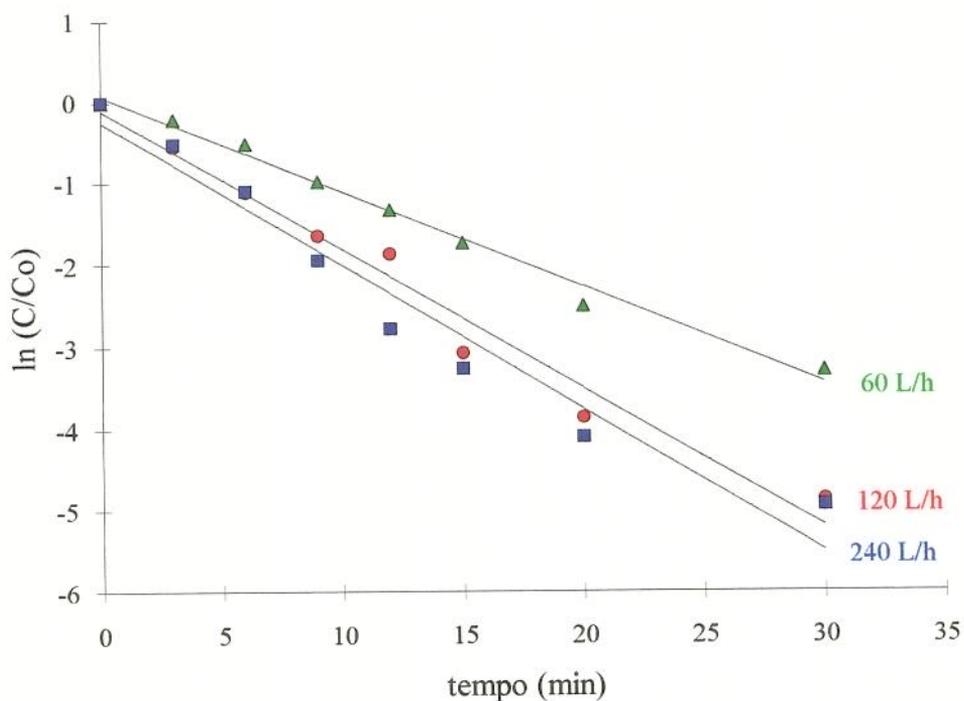


GRÁFICO 25 -  $\ln(C/C_0)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 60 ppi. Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

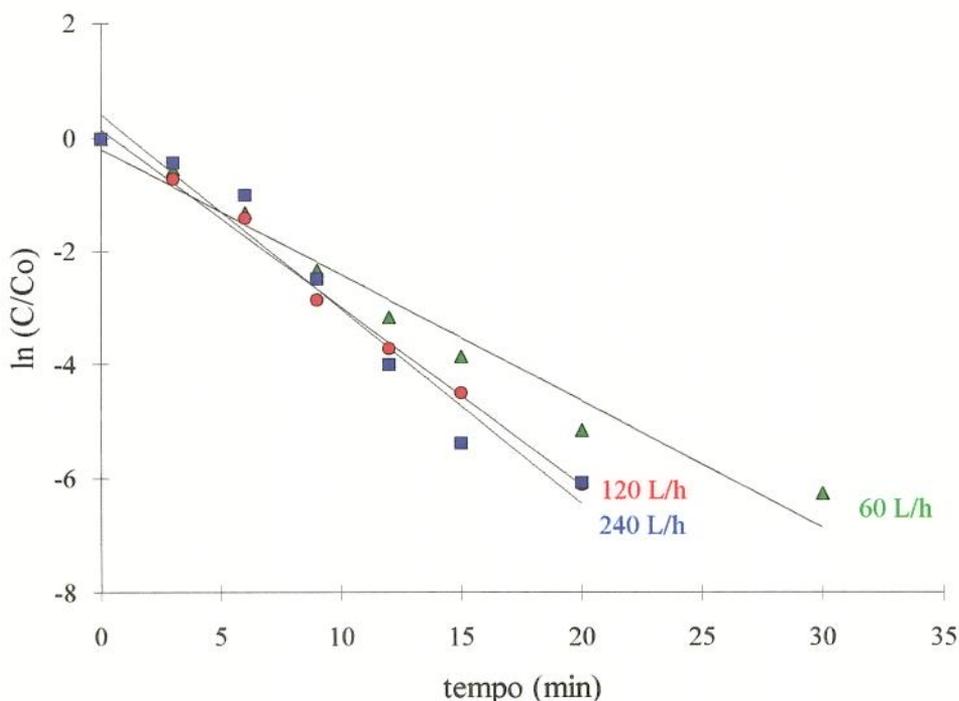


GRÁFICO 26 -  $\ln (C/C_0)$  vs tempo, obtida para a porosidade de 80 ppi Concentração inicial de 50 mg/L de chumbo(II) em 0,05 M de  $\text{NaNO}_3$  e 0,5 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Potencial aplicado de -0,8 V vs ESC. Volume total de solução de 3,5 L. Vazões do eletrólito mostradas no gráfico.

A linearidade encontrada confirma alguns resultados encontrados na literatura. A aplicação do método da coulometria a potencial controlado em células com eletrodos porosos tridimensionais, já havia sido estudada por PLETCHER et al. [4], quanto às características de transporte de massa. Segundo os autores, a corrente neste caso será dada pela expressão abaixo:

$$i = nFV_e k_m A_e C \quad (5.1)$$

onde,  $V_e$  é o volume do catodo,  $k_m$  é o coeficiente de transporte de massa e,  $A_e$  é a área superficial específica (área ativa/unidade de volume do catodo).

Conhecendo-se o volume total do católito ( $V_r$ ), o produto ( $k_m A_e$ ), característico para cada tipo de célula, pode ser estimado pela equação a seguir:

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp\left[\frac{-V_e k_m A_e}{V_r} t\right] \quad (5.2)$$

ou seja,

$$\ln\left[\frac{c(t)}{c(0)}\right] = \frac{-V_e k_m A_e}{V_r} t \quad (5.3)$$

A partir da equação anterior, pode-se plotar os valores de logaritmos naturais da concentração normalizada em função do tempo, sendo que este gráfico deve apresentar uma relação linear. A inclinação desta reta encontrada, será dada por:

$$m = k_m A_e \frac{V_e}{V_r} \quad (5.4)$$

Para os experimentos realizados neste trabalho, as inclinações das retas obtidas em  $\ln(C/Co)$  vs tempo são mostradas na TAB. 2. Evidentemente, o processo mais eficiente (80 ppi e 240 L/h), apresenta a maior inclinação.

TABELA 2 - Inclinações das retas ( $\text{min}^{-1}$ ) obtidas em  $\ln(C/Co)$  vs tempo.

| Vazão<br>(L/h) | Porosidade (ppi) |         |         |         |
|----------------|------------------|---------|---------|---------|
|                | 20               | 45      | 60      | 80      |
| 60             | - 0,049          | - 0,130 | - 0,117 | - 0,221 |
| 120            | - 0,038          | - 0,134 | - 0,170 | - 0,313 |
| 240            | - 0,078          | - 0,190 | - 0,175 | - 0,343 |

Se os valores de  $V_e$  (volume do catodo) e  $V_r$  (volume total de católito), são previamente conhecidos e, estimando-se a área específica superficial do catodo ( $A_e$ ), o coeficiente de transporte de massa da célula ( $k_m$ ) pode, então, ser determinado.

Nos experimentos realizados para a célula eletrolítica de remoção de chumbo o volume do catodo era de  $95,25 \text{ cm}^3$ . A partir das informações do fabricante [5]

obtem-se, também, os dados referentes a área superficial específica, mostrados abaixo.

- porosidade = 20 ppi  $\rightarrow A_e = 11,2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
- porosidade = 45 ppi  $\rightarrow A_e = 27,2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
- porosidade = 60 ppi  $\rightarrow A_e = 37,4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
- porosidade = 80 ppi  $\rightarrow A_e = 51,2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Sabendo-se que o volume utilizado de católito foi  $3.500 \text{ cm}^3$  e com os dados anteriores pode-se calcular os valores de  $k_m$  para cada configuração da célula, que são mostrados na TAB. 3.

TABELA 3 - Valores obtidos para o coeficiente de transporte de massa ( $\text{cm min}^{-1}$ ) da célula eletrolítica.

| Vazão<br>(L/h) | Porosidade (ppi) |       |       |       |
|----------------|------------------|-------|-------|-------|
|                | 20               | 45    | 60    | 80    |
| 60             | -0,16            | -0,18 | -0,11 | -0,16 |
| 120            | -0,12            | -0,18 | -0,17 | -0,22 |
| 240            | -0,26            | -0,25 | -0,17 | -0,25 |

Os resultados da tabela anterior devem ser considerados apenas como indicativos. A variação dos resultados indicaram que um número maior de experimentos precisaria ser realizado para que os valores fossem significativos. Contudo, a tendência observada nesta tabela é que o coeficiente de transporte de massa da célula varia mais fortemente com a vazão, mantendo-se quase constante com a porosidade, como seria de se esperar. Em face destes valores podemos inferir que os resultados da TAB. 2 são mais adequados como parâmetro indicativo da eficiência da célula.

Com relação à eficiência elétrica (catódica), uma forma de cálculo seria através da relação entre a carga de chumbo(II) removida e a carga elétrica consumida neste processo. A integral das curvas de corrente vs tempo, obtidas nos

experimentos fornecem os valores da carga elétrica e a carga removida pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta Q = nF(\Delta N) \quad (5.5)$$

Neste trabalho os cálculos foram realizados considerando-se o tempo necessário para remoção de chumbo(II) até o nível permitido na legislação, para descartes aquosos, ou seja, 0,5 mg/L. Para este caso, a carga calculada foi de 161,53 C. Para efeito de comparação, os valores obtidos para a carga elétrica consumida durante os experimentos são mostrados, em kC, na TAB. 4.

TABELA 4 - Determinação da carga elétrica (kC), consumida durante os experimentos de remoção do chumbo.

| Vazão<br>(L/h) | Porosidade (ppi) |      |      |      |
|----------------|------------------|------|------|------|
|                | 20               | 45   | 60   | 80   |
| 60             | 7,68             | 2,88 | 4,95 | 1,34 |
| 120            | 0,91             | 2,86 | 2,07 | 1,05 |
| 240            | 5,39             | 1,79 | 1,83 | 0,97 |

Comparando estes valores com o resultado obtido através da equação (5.5) foi possível determinar a eficiência elétrica da célula eletrolítica, para as diferentes combinações de vazão do eletrólito e porosidade do catodo, que são mostradas na TAB. 5.

TABELA 5 - Valores obtidos para a eficiência da célula eletrolítica (%).

| Vazão<br>(L/h) | Porosidade (ppi) |     |     |      |
|----------------|------------------|-----|-----|------|
|                | 20               | 45  | 60  | 80   |
| 60             | 2,1              | 5,6 | 3,3 | 12,0 |
| 120            | 17,8             | 5,6 | 7,8 | 15,4 |
| 240            | 3,0              | 9,0 | 8,8 | 16,6 |

Exceto para alguns valores destoantes, a tabela anterior mostra a tendência do aumento da eficiência da célula eletrolítica com o aumento da vazão do eletrólito e também da porosidade do catodo, conforme sugerido anteriormente. Para a configuração de 240 L/h e 80 ppi, o valor calculado para eficiência foi de 16,6%.

## Referências Bibliográficas

- [1] PLETCHER, D. *A first course in electrode process*. Southampton: The Electrochemical Consultancy, 1991. 274 p.
- [2] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods - Fundamentals and applicatios*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.
- [3] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; et al. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1990. 443 p.
- [4] PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon. for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemisty*. V. 21, p 659 -666. 1991.
- [5] RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material. Bulletin. Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

- O projeto da célula eletrolítica, tal como exposto no capítulo 4, mostrou-se adequado. A colocação dos difusores de fluxo evitou a presença de canais preferenciais de circulação. Esta constatação pode ser feita visualmente, após cada experimento, pela mudança homogênea da coloração do carbono vítreo, devido a presença do depósito de chumbo. As membranas Nafion<sup>®</sup> 417 mostraram bom desempenho ao garantir a circulação separada do anólito e católito. Isto foi confirmado através da ausência de traços de chumbo no anólito, o qual foi analisado por AAS.
- A técnica da voltametria hidrodinâmica demonstrou ser adequada no estudo da reação de redução do chumbo(II) sob controle por transporte de massa. A presença de duas ondas de redução, com dois patamares de corrente limite sobre a platina, pode significar um processo de redução em duas etapas, trocando um elétron cada. A primeira onda de redução desaparece sobre o carbono vítreo, provavelmente devido ao fato de ser muito mais rápida sobre este substrato. No entanto, os potenciais relativos à segunda onda de redução não mudam significativamente nos dois substratos. O mesmo aconteceu com os potenciais da reação de oxidação.
- O potencial adequado para garantir o controle da velocidade de reação por transporte de massa, na célula eletrolítica de remoção de chumbo, foi de -0,8 V vs ESC.
- Após o tratamento na célula eletrolítica os níveis de concentração de chumbo em solução foram reduzidos para 0,1 mg/L, ou seja, menores que o valor limite estabelecido pela legislação para efluentes contendo chumbo, que é de 0,5 mg/L.
- Os parâmetros que forneceram o melhor indicativo da eficiência da célula foram as inclinações das retas de  $\ln(C/Co)$  vs tempo, e não o coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ).

- O cálculo da eficiência catódica da célula eletrolítica foi realizado através da relação entre a carga de chumbo removida e a carga elétrica consumida, sendo que os valores encontrados mostraram uma tendência de crescimento com o aumento da vazão e da porosidade.
- Para a configuração utilizando a maior vazão e a maior porosidade, ou seja, 240 L/h e 80 ppi, o valor obtido foi de 16,6%.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização da técnica apresentada, para remoção de outros metais, inclusive em soluções compostas.
- Utilização da célula eletrolítica para ensaios com descartes aquosos reais.
- Uso de um único circuito de recirculação, retirando-se a membrana catiônica.
- Elaboração de um projeto para planta piloto de tratamento final de efluentes (polimento), considerando os parâmetros de entrada para dimensionamento da área catódica.
- Análise de viabilidade de implantação e custo de manutenção deste sistema de tratamento eletroquímico de efluentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 21, p. 734 - 739, 1991.
- ALKIRE, P.; NG, P. K. Studies on flow-by electrodes having perpendicular directions of current and electrolyte flow. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 124, nº 8, p. 1220 - 1227, Aug./1977.
- ANSELM, T. K. The electrochemical treatment of aqueous effluent streams. In: BOCKRIS, J. O'M. (Ed.). *Electrochemistry of cleaner environments*. New York: Plenum Press, 1972. Cap. 4. p. 98- 130.
- BACCAN, N.; CADORE, S. *Introdução à espectrometria de absorção atômica*. Apostila. Campinas:UNICAMP, 1993. 79 p.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods - Fundamentals and applicatios*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.
- BATALHA, Ben-Hur L.; PARLATORE, A. C. *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. São Paulo: CETESB, 1977. 198 p.
- BERTAZZOLI, R. Efluentes industriais: Novo desafio para a eletroquímica. *Tratamento de Superfície*. São Paulo: ABTS, nº 53, p. 25-27, mar./abr. 1992.
- BOCKRIS, J. O'M.; BHARDWAJ, R. C.; TENNAKOON, C. L. K. Electrochemical of a waste removal. *Analyst*, V. 119, p. 781 - 789, 1994.
- BOECKX, R. L. Lead poisoning in children. *Analytical Chemistry*. V. 58, nº 2, p. 274 A - 286 A, feb. 1986.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias indutriais*. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

- BRASIL. Ministério da Previdência Social. Acessoria de Comunicação Social. *Plano de Benefícios da Previdência Social: Lei nº 8.213, de 24/07/1991, e Decreto nº 611, de 21/07/92, atualizados até 30/09/1993*. 2 ed. Brasília: 1993. Anexo II. p. 119 - 120.
- BRESCIANI FILHO, E. *Emprego do chumbo e zinco e suas ligas*. São Paulo: ABM, 1974. 52 p.
- CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M.; TOLA, G. Behaviour of a carbon felt flow by electrodes. Part I: Mass transfer characteristics. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 21, p. 793 - 798, 1991.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Água - Determinação de chumbo - Método da espectrofotometria de absorção atômica*; ( Norma L5.111), São Paulo, 1989.
- COWLARD, F. C.; LEWIS, J. C. Vitreous Carbon - A new form of carbon. *Journal of Materials Science*. V. 2, p. 507 - 512. 1967.
- ECKENFELDER JUNIOR, W. W. *Industrial water pollution control*. Singapore: MacGraw-Hill, 1989. 400 p.
- FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C.; WIDNER, R. C.; BERTAZZOLI, R.; et al. Utilização do carbono vítreo nacional para remoção de metais em descartes aquosos na indústria metal-mecânica. Contribuição técnica a ser apresentada no 50<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM. São Pedro (SP): 01 a 04 de agosto de 1995.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; et al. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1990. 443 p.
- KALVODA, R. Analysis and removal of pollutants. In: KALVODA, R.; PARSONS, R. (Ed.) *Electrochemistry in research and development*. New York: Plenum Press, 1985. Section II: Electrochemistry and the environment. p. 103 - 120.
- L'VOV, B. V. *Atomic absorption spectrochemical analysis*. New York: American Elsevier. 1970, 324 p.
- LANGLOIS, S.; COEURET, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I. Material characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 19, p. 43 - 50, 1989.

- LANGLOIS, S.; COEURET, F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 19, p. 51 - 60, 1989.
- MARRACINO, J. M.; COEURET, F.; LANGLOIS, S. A first investigation of flow-through porous electrodes made of metallic felts or foams. *Electrochimica Acta*, V. 32, nº 9, p. 1303 - 1309, 1987.
- MATLOSZ, M.; NEWMAN, J. Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal of mercury from contaminated brine. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 133, nº 9, p. 1850 - 1859, Sep./1986.
- OREN, Y.; SOFFER, A. Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals. *Electrochimica Acta*, V. 28, nº 11, p. 1649 - 1654, Nov./1983.
- PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R. Contaminação de pintores profissionais por metais pesados provenientes de tintas e vernizes. *Química Nova*. São Paulo: SBQ, V. 17, nº 4, p. 277 - 280, jul./ago. 1994.
- PLETCHER, D. *A first course in electrode process*. Southampton: The Electrochemical Consultancy, 1991. 274 p.
- PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies. *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 21, p. 659 - 666, 1991.
- PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: Removal of copper(II) from acid sulphate media. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 21, p. 667 - 671, 1991.
- PLETCHER, D.; WHYTE, I.; WALSH, F. C.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part III: Studies of a single pass reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 23, p. 82 - 85, 1993.
- PRICE, W. J.; *Spectrochemical analysis by atomic absorption*. Chichester: John Wiley & Sons, 1985. 392 p.

- RETICULATED VITREOUS CARBON - An exciting new material. Bulletin. Chemotronics International Ann-Arbor, Michigan.
- RUDD, T. Scope of the problem. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 1. p. 1- 29.
- SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 1990. 164 p.
- SIMONSSON, D. A flow-by packed-bed electrode for removal of metal ions from waste waters. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 14, p. 595 - 604, 1984.
- SIODA, R. E.; PIOTROWSKA, H. Flow-through electrode for the retention of copper. *Electrochimica Acta*, V. 25, p. 331 - 334, 1980.
- STEPHENSON, T. Sources of heavy metals in wastewater. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 2. p. 31 - 63.
- STERRITT, R. M. Determination of heavy metals in wastewater matrices. In: LESTER, J. N. (Ed.). *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton: CRC Press, 1987. V. I: Sources, analysis, and legislation. Cap. 4. p. 105 - 124.
- TENTORIO, A.; CASOLO-GUINELLI, U. Characterization of reticulated, three-dimensional electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, nº 8, p. 195 - 205, 1978.
- THOMPSON, K. C.; REYNOLDS, R. J. *Atomic absorption, fluorescence and flame emission spectroscopy - A practical approach*. London: Charles Griffin, 1978. 319 p.
- WALDRON, H. A. (Ed.). *Metals in the environment*. London: Academic Press, 1980. 333 p. Cap. 6: Lead. p. 155 - 197.
- WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*. V. 7, p. 108 - 117. 1955.
- WANG, J. Reticulated Vitreous Carbon - A new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*. V. 26, nº 12, p. 1721 - 1726. 1981.

- WANG, J.; DEWALD, H. D. Deposition of metals at a flow-through reticulated vitreous carbon electrode coupled with on-line monitoring of the effluent. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, V. 130, n° 9, p. 1814 - 1818, Sep./1983.
- WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim: VHC, 1985. 506 p.
- ZHOU, C.-D.; CHIN, D.-T. Continuous electrolytic treatment of complex metal cyanides with a rotating barrel plater as the cathode and a packed bed as the anode. *Plating and Surface Finishing*, p. 70 - 78, 1994.

## BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro. Projeto 14:02.02-002 de out/1984. Apresentação de dissertações e teses.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro. NBR 6023 de ago/1989. Referências bibliográficas.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro. NB 896 de maio/1990. Apresentação de citações em documentos.
- FRANÇA, J. L.; VASCONCELLOS, A. N.; BORGES, S. M.; et al. *Manual para normalização de publicações técnico-científicas*. Belo Horizonte: UFMG, 1992. 196 p.
- SEVERINO, A. J. *Metodologia do trabalho científico*. São Paulo: Cortez, 1993. 252 p.

## **ANEXO A**

Tabelas dos Resultados Obtidos na Análise das Amostras

TABELA 6 Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 60 L/h.

| tempo<br>(min) | Porosidade do Catodo (ppi) |      |      |               |
|----------------|----------------------------|------|------|---------------|
|                | 20                         | 45   | 60   | 80            |
| 0              | 45,0                       | 45,0 | 45,0 | 51,7          |
| 1              | -                          | -    | 38,3 | 40,0          |
| 2              | -                          | -    | 36,7 | 36,7          |
| 3              | 36,7                       | 31,7 | 36,7 | 30,0          |
| 4              | -                          | -    | 31,0 | 24,0          |
| 5              | -                          | -    | 31,0 | 18,0          |
| 6              | 34,0                       | 23,0 | 27,0 | 14,0          |
| 7              | -                          | -    | 23,0 | 11,0          |
| 8              | -                          | -    | 20,0 | 7,0           |
| 9              | 31,0                       | 16,0 | 17,0 | 5,0           |
| 10             | -                          | -    | 15,0 | 3,7           |
| 11             | -                          | -    | 14,0 | 2,8           |
| 12             | 27,0                       | 11,0 | 12,0 | 2,2           |
| 13             | -                          | -    | 10,0 | 1,8           |
| 15             | 23,0                       | 8,0  | 8,0  | 1,1           |
| 17             | -                          | -    | 7,0  | 0,6           |
| 20             | 17,0                       | 3,1  | 3,7  | 0,3           |
| 25             | 14,0                       | 1,7  | 2,3  | 0,2           |
| 30             | 10,0                       | 1,0  | 1,7  | 0,1           |
| 35             | -                          | -    | -    | 0,1           |
| 40             | 4,4                        | 0,5  | 1,0  | 0,1           |
| 45             | -                          | -    | -    | 0,1           |
| 50             | 2,7                        | 0,3  | 0,8  | < lim. detec. |
| 55             | -                          | -    | -    | < lim. detec. |
| 60             | 1,6                        | 0,2  | 0,6  | < lim. detec. |
| 75             | 1,6                        | 0,2  | 0,5  | -             |
| 90             | 0,9                        | 0,1  | 0,4  | -             |
| 105            | 0,5                        | -    | -    | -             |
| 120            | 0,4                        | 0,1  | 0,3  | -             |
| 135            | 0,3                        | -    | -    | -             |
| 150            | 0,2                        | -    | -    | -             |
| 180            | 0,2                        | -    | -    | -             |
| 240            | 0,1                        | -    | -    | -             |

TABELA 7 Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 120 L/h.

| tempo<br>(min) | Porosidade do Catodo (ppi) |      |               |               |
|----------------|----------------------------|------|---------------|---------------|
|                | 20                         | 45   | 60            | 80            |
| 0              | 48,3                       | 51,7 | 51,7          | 45,0          |
| 3              | 45,0                       | 32,5 | 30,0          | 22,0          |
| 6              | 38,3                       | 24,0 | 17,0          | 11,0          |
| 9              | 35,0                       | 16,0 | 10,0          | 2,6           |
| 12             | 31,0                       | 10,0 | 8,0           | 1,1           |
| 15             | 29,0                       | 7,0  | 2,4           | 0,5           |
| 20             | 24,0                       | 3,0  | 1,1           | 0,1           |
| 30             | 15,0                       | 1,0  | 0,4           | < lim. detec. |
| 40             | 15,0                       | 0,5  | 0,2           | < lim. detec. |
| 50             | 7,0                        | 0,3  | 0,1           | < lim. detec. |
| 60             | 3,5                        | 0,3  | 0,1           | < lim. detec. |
| 75             | 2,0                        | 0,1  | 0,1           | -             |
| 90             | 1,3                        | 0,1  | < lim. detec. | -             |
| 105            | 0,8                        | -    | -             | -             |
| 120            | 0,6                        | 0,1  | < lim. detec. | -             |
| 135            | 0,5                        | -    | -             | -             |
| 180            | 0,2                        | -    | -             | -             |
| 240            | 0,1                        | -    | -             | -             |

TABELA 8 Valores de concentração (mg/L) obtidos na análise das amostras recolhidas nos experimentos para a vazão de 240 L/h.

| tempo<br>(min) | Porosidade do Catodo (ppi) |               |               |               |
|----------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                | 20                         | 45            | 60            | 80            |
| 0              | 36,7                       | 46,7          | 41,7          | 43,3          |
| 1              | -                          | 41,7          | 30,0          | 40,0          |
| 2              | -                          | 36,7          | 28,3          | 33,3          |
| 3              | 30,0                       | 31,7          | 25,0          | 28,3          |
| 4              | -                          | 27,0          | 19,0          | 23,3          |
| 5              | -                          | 22,0          | 16,0          | 20,0          |
| 6              | 25,0                       | 18,0          | 14,0          | 16,0          |
| 7              | -                          | 15,0          | 12,0          | 11,0          |
| 8              | -                          | 12,0          | 9,0           | 7,0           |
| 9              | 21,7                       | 10,0          | 6,0           | 3,6           |
| 10             | -                          | 10,0          | 3,8           | 2,1           |
| 11             | -                          | 7,0           | 2,9           | 1,3           |
| 12             | 17,0                       | 4,2           | 2,6           | 0,8           |
| 13             | -                          | 3,4           | 2,2           | 0,5           |
| 15             | 14,0                       | 2,3           | 1,6           | 0,2           |
| 17             | -                          | 1,6           | 1,2           | 0,1           |
| 20             | 10,0                       | 1,0           | 0,7           | 0,1           |
| 25             | 4,0                        | 0,4           | 0,4           | < lim. detec. |
| 30             | 3,6                        | 0,2           | 0,3           | < lim. detec. |
| 35             | -                          | -             | -             | < lim. detec. |
| 40             | 2,5                        | 0,2           | 0,2           | < lim. detec. |
| 45             | -                          | -             | -             | < lim. detec. |
| 50             | 1,8                        | 0,1           | 0,1           | < lim. detec. |
| 55             | -                          | -             | -             | < lim. detec. |
| 60             | 0,9                        | 0,1           | 0,1           | < lim. detec. |
| 75             | 0,4                        | 0,1           | 0,1           | -             |
| 90             | 0,3                        | < lim. detec. | < lim. detec. | -             |
| 105            | 0,2                        | -             | -             | -             |
| 120            | 0,1                        | < lim. detec. | < lim. detec. | -             |
| 135            | 0,1                        | -             | -             | -             |
| 180            | < lim. detec.              | -             | -             | -             |
| 240            | < lim. detec.              | -             | -             | -             |